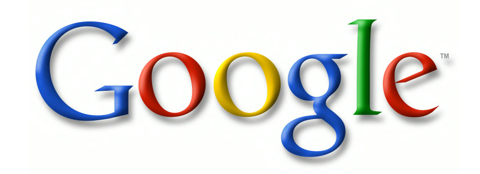
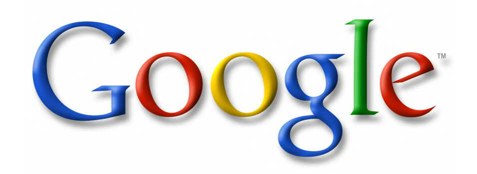
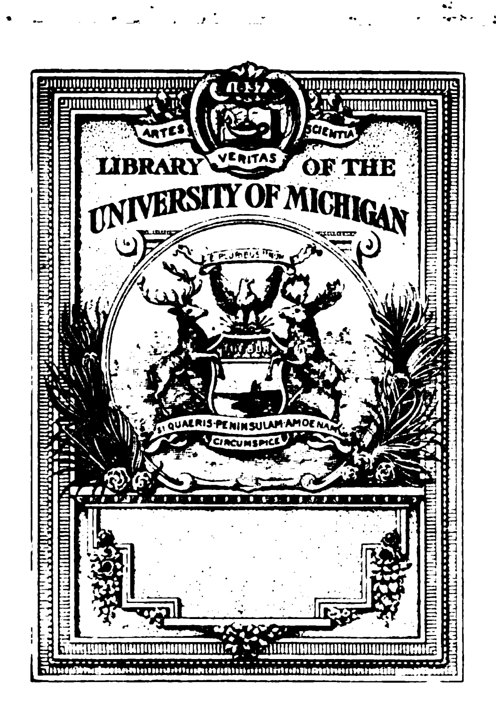






ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE.

AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

HEINRICH ROSE.

ERSTER BAND.

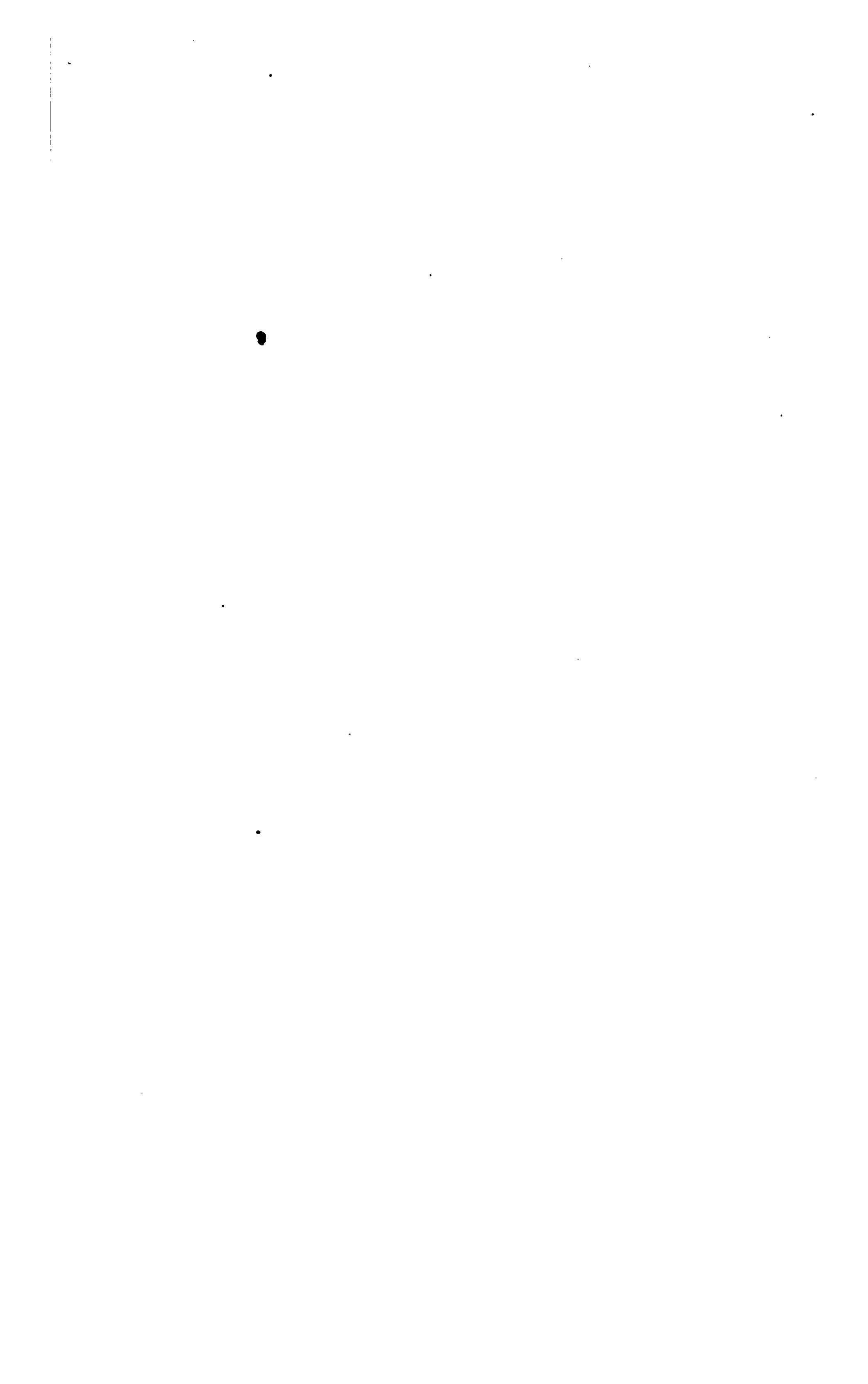
DIE LEHRE VON DEN QUALITATIVEN CHEMISCH-ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1851.



Vorrede.

Das Handbuch der analytischen Chemie, welches der Verfasser in der ersten Auflage im Jahre 1829 in einem Bande herausgegeben hat, umfasste in der zweiten Auflage schon zwei Bände, die durch ansehnliche Vermehrungen in den folgenden Auflagen an Umfang immer mehr zunahmen. Dadurch wurde es denen, die mit chemisch-analytischen Untersuchungen sich zu beschäftigen anfingen, etwas minder zugänglich, und es sind daher nach der Veröffentlichung der letzten Auflage, der vierten im Jahre 1838, mehrere kurze Anleitungen zur chemischen Analyse namentlich von Rammelsberg, Fresenius, Elsner und Anderen erschienen, die ihren Zweck sehr gut erfüllen, und Anfängern grofsen Nutzen gewähren können.

Bei einer neuen Umarbeitung des Handbuchs hat sich nun durch die Aufnahme vielfältiger neuer Erfahrungen und Untersuchungsmethoden der Umfang des Werkes abermals so bedeutend vergröfsert, dass der Verfasser es vorgezogen hat, dasselbe unter einem veränderten Titel erscheinen zu lassen, um es schon dadurch von den kürzeren Anleitungen zu unterscheiden. Es ist in dieser neuen Form zwar ebenfalls von Anfängern zu benutzen, aber besonders ist es für solche bestimmt, welche schon einige Uebung in analytischen Untersuchungen erlangt haben.

Der Druck des Werkes hat schon vor geraumer Zeit, in der ersten Hälfte des Jahres 1847, begonnen. Er verzögerte sich

durch die vielen Untersuchungen, welche im Laboratorium fortgesetzt angestellt werden mussten, um theils bekannte, theils neue Trennungsmethoden zu prüfen und zu einem bestimmten Urtheile über den Grad der Sicherheit, der durch dieselben zu erreichen ist, zu gelangen. Die Ausarbeitung beider Bände und auch der Druck derselben erfolgte zu gleicher Zeit. Im Jahre 1848 rückte der Druck nur äufserst langsam fort.

Bei einem so allmälig fortschreitenden Werke, das eine sich unausgesetzt weiter entwickelnde Wissenschaft behandelt, ist es aber nicht zu erreichen gewesen, dass der Anfang desselben in vollständiger Uebereinstimmung mit den später herauskommenden Abschnitten stehe; daher hat der Verfasser sich bemüht, durch Zusätze zu beiden Bänden diesem Mangel möglichst abzuhelfen.

Die sehr grofse Menge der einzelnen Untersuchungen, welche in dem Laboratorium zur Prüfung alter und neuer Scheidungsmethoden angestellt wurden, sind gröfstentheils von dem langjährigen Freunde und Gehülfen des Verfassers, Herrn R. Weber, mit grofser Sorgfalt ausgeführt worden, dem derselbe hiemit dafür seinen herzlichen Dank ausspricht.

Berlin, im October 1850.

Inhalt.

Erste Abtheilung.

Verhalten der einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.

Zweite Abtheilung.

Anleitung zu qualitativen Untersuchungen.

Seite

Erste Abtheilung.

Verhalten

der

einfachen Substanzen und ihrer einfachen Verbindungen gegen Reagentien.



Wenn man sich mit qualitativen chemischen Untersuchungen beschäftigen will, so ist es nothwendig, sich vorher eine vollständige Kenntniss von dem Verhalten der bei diesen Untersuchungen vorkommenden Substanzen gegen Reagentien zu verschaffen. Daher wird in der ersten Abtheilung dieses Bandes im Allgemeinen von dem Verhalten der einfachen Körper und ihrer einfacheren Verbindungen gegen die wichtigsten Reagentien gehandelt, und es sind diejenigen Reagentien besonders hervorgehoben worden, gegen welche sich die Substanz sehr charakteristisch verhält, und wodurch sie also von ähnlichen unterschieden werden kann. In der zweiten Abtheilung wird dann eine besondere Anleitung gegeben werden, die Bestandtheile in einfacheren oder zusammengesetzteren Verbindungen zu entdecken. — Wenn man aber diese Bestandtheile auf eine oder die andere Weise gefunden zu haben glaubt, so muss man sich stets durch Prüfung mit noch anderen Reagentien die völlige Ueberzeugung von der Richtigkeit der gefundenen Resultate zu verschaffen suchen.

Es folgen nach einander von den einfachen Stoffen zuerst die Metalle und ihre Oxyde in der Ordnung, dass die, deren Oxyde die stärksten Basen bilden, den Anfang machen.

I. Kalium, K.

In seinem äufseren Ansehen hat das Kalium einige Aehnlichkeit mit dem Quecksilber; es hat beinahe dieselbe Farbe und denselben Glanz wie dieses; doch ist es bei gewöhnlicher Temperatur lange nicht so flüssig, wie Quecksilber, sondern nur weich und knetbar. Bei 50° bis 60° C. ist es vollkommen flüssig; beim Frostpunkte des Wassers fest und spröde. In der Rothglühhitze ist es flüchtig und destillirbar. Es hat ein geringeres specifisches Gewicht als das Wasser. Beim Zutritte der atmosphärischen Luft im gewöhnlichen feuchten Zustande oxydirt sich das Kalium bei der gewöhnlichen Temperatur allmälig und ohne Feuererscheinung; wird es aber beim Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit grofser Heftigkeit. In trockner atmosphärischer Luft erhält sich das Kalium metallisch. Durch Wasser wird das Kalium heftig unter Wasserstoffgasentwickelung oxydirt; wird es auf die Oberfläche des Wassers geworfen, so kreist es auf derselben lange umher, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas brennt dabei mit rother oder violetter Flamme. Mit Quecksilber in einem kleinen Reagensgläschen zusammengeschüttelt, verbindet es sich mit demselben ruhig zu einem festen Amalgam.

Kali, $\dot{K}$.

Im reinen Zustande als Hydrat ist dasselbe von weifser Farbe, krystallinisch im Bruche, unter Erwärmung sehr leicht im Wasser auflöslich; die Auflösung desselben hat selbst im verdünnten Zustande einen sehr ätzenden Geschmack, greift die Haut der Zunge heftig an und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Es zerfliefst an der Luft, zieht Kohlensäure aus derselben an, und verwandelt sich nach und nach in einfach-kohlensaures und endlich in zweifach-kohlensaures Kali; eine Auflösung desselben in Wasser braust dann, wenn sie mit Säuren übersättigt wird, indem sich Kohlensäuregas entwickelt. In einem Gefäfse von Silber erhitzt, schmilzt es ehe es rothglühend wird, und löst sich in Alkohol auf, wenn es frei von Kohlensäure ist.

Die Gegenwart des Kali's wird in einer Auflösung in Wasser durch folgende Substanzen angezeigt:

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure in einem Ueberschuss zu einer concentrirten Auflösung von Kali gesetzt, bringt sogleich einen krystallinischen Niederschlag von schwerlöslichem zweifach-weinsteinsauren Kali hervor. Er ist schwer und sondert sich schnell aus der Flüssigkeit ab. War die Auflösung des Kali's verdünnt, so entsteht dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit; je später er indessen erscheint, desto deutlicher krystallinisch ist er. Durch Schütteln oder Umrühren wird die Erzeugung desselben beschleunigt. Durch ein Uebermaafs einer starken Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, oder auch von einer Auflösung von Oxalsäure, wird der Niederschlag aufgelöst; eine schwache Säure, z. B. Essigsäure oder ein stärkerer Zusatz von Weinsteinsäure kann dies nicht bewirken. Auflösungen von kohlensaurem Kali, so wie von Kalihydrat, von Natron und Ammoniak, lösen diesen Niederschlag dagegen leicht auf. Eine kleine Menge einer starken Säure bringt in dieser Auflösung den Niederschlag wiederum hervor; durch eine gröfsere Menge derselben hingegen wird er abermals aufgelöst. — In starkem Weingeist ist der Niederschlag des zweifach-weinsteinsauren Kali's unauflöslich. Hat man daher durch ein Uebermaafs von Weinsteinsäure in Kalilösung einen Niederschlag erzeugt und denselben so lange stehen lassen, bis er sich nicht mehr vermehrt, so wird die über dem Niederschlag stehende klare abgegossene Flüssigkeit getrübt, wenn sie mit starkem Weingeist vermischt wird.

Eine Auflösung von Platinchlorid bringt in der Auflösung des Kali's einen hellgelben Niederschlag von schwerlöslichem Kaliumplatinchlorid hervor. Bei kleinen Mengen Kali löst man dasselbe am besten in Weingeist auf und setzt dann die Auflösung des Platinchlorids hinzu, weil das Kaliumplatinchlorid im Weingeist unlöslich ist. In sehr verdünnten Kaliauflösungen entsteht der Niederschlag später; er ist dann oft krystallinisch und von mehr röthlicher Farbe. Es ist gut, die Auflösung des Kali's mit Chlorwasserstoffsäure zu sättigen, wenn man den Niederschlag des Kaliumplatinchlorids erhalten will. Durch eine freie Säure wird der erhaltene Niederschlag nicht merklich aufgelöst.

Kieselfluorwasserstoffsäure bringt in der Auflösung des Kali's einen Niederschlag von schwerlöslichem Kieselfluorkalium hervor, der, wenn diese nicht zu concentrirt, besonders

aber bei starker Verdünnung, von so durchscheinender gelatinöser Beschaffenheit ist, dass er fast gar nicht bemerkt wird. Nur allmälig sondert sich dieser gelatinöse Niederschlag ab, und er kann eigentlich nur daran erkannt werden, dass er weniger durchsichtig ist, als die über ihm stehende wasserhelle Flüssigkeit, und etwas mit Farben spielt. Nach dem Trocknen bildet er ein weifses Pulver. — Es ist nothwendig, die Kaliauflösung tropfenweise zu der Kieselfluorwasserstoffsäure zu setzen und nicht umgekehrt, und dafür zu sorgen, dass die Kieselfluorwasserstoffsäure im Uebermaafs vorhanden ist, weil sonst durch das freie Kali gallertartige Kieselsäure aus der Säure ausgeschieden wird, die sich durch ein Uebermaafs von Kieselfluorwasserstoffsäure nicht auflöst. — Ist die Auflösung des Kali's sehr concentrirt, so entsteht beim Zusetzen eines Uebermaafses von Kieselfluorwasserstoffsäure eine weifse Trübung, und der durchsichtige gelatinöse Niederschlag fängt bald an sich abzusondern; er spielt dann nicht so mit Farben, wie der Niederschlag, welcher sich aus einer sehr verdünnten Auflösung abgesetzt hat. — Freie Chlorwasserstoffsäure löst den Niederschlag nicht auf; sie benimmt ihm indessen die Durchsichtigkeit, und macht ihn opalisirend.

Eine Auflösung von Pikrinsalpetersäure in Alkohol bewirkt schon in verdünnten Auflösungen von Kali einen hellgelblichen krystallinischen Niederschlag von pikrinsalpetersaurem Kali. Um bei sehr kleinen Mengen von Kali diesen Niederschlag zu erhalten, ist es gut, das Kali in Weingeist aufzulösen, weil in demselben das entstehende Kalisalz unlöslich ist. — Dieses Reagens ist noch empfindlicher, als die Auflösung des Platinchlorids. Wenn eine Auflösung des Kali's so verdünnt ist, dass eine Platinchloridauflösung keine Fällung in derselben bewirkt, so wird noch durch die spirituöse Auflösung der Pikrinsalpetersäure in derselben Flüssigkeit ein Niederschlag, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit hervorgebracht.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in der concentrirten Auflösung des Kali's, die vorher durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, gesättigt worden ist, Krystalle von sich bildendem Alaun ab, welche man in den meisten Fällen, am besten vermittelst der Lupe, für reguläre Octaëder, oft mit abgestumpften Ecken, erkennen kann. Je langsamer die Krystalle erscheinen, desto gröfser und erkennbarer sind sie. Die erzeugten Krystalle des Alauns verwittern an der Luft nicht.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure bewirkt in einer Kaliauflösung einen starken Niederschlag von überchlorsaurem Kali, der in Weingeist unauflöslich ist.

Durch das Löthrohr erkennt man das Kali, wenn man etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht durch die Flamme des Löthrohrs schmelzt, und zwar so, dass die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Perle berührt; es färbt sich dann die äufsere Flamme blau oder violett.

Die Salze des Kali's, die im Wasser löslich sind, verhalten sich in ihren Auflösungen gegen die angeführten Reagentien ähnlich den Auflösungen des reinen Kali's. Weinsteinsäure bewirkt in den concentrirten Auflösungen der Kalisalze denselben Niederschlag von zweifach-weinsteinsaurem Kali, wie in der Auflösung des reinen Kali's; in den Auflösungen etwas schwerlöslicher Kalisalze, wie in denen von schwefelsaurem Kali, entsteht jedoch dieser Niederschlag erst nach einiger Zeit. Es findet aber hierbei der wesentliche Unterschied statt, dass jede Menge von Weinsteinsäure, eine geringe sowohl als ein Ueberschuss derselben, den schwerlöslichen Niederschlag von zweifach-weinsteinsaurem Kali hervorbringt, während in den Auflösungen des Kalihydrats und des kohlensauren Kali's nur ein Ueberschuss von Weinsteinsäure dies bewirken kann. Doch gilt dies nur bei den Auflösungen der neutralen Kalisalze. In der Auflösung des sauren schwefelsauren Kali's entsteht durch Weinsteinsäure kein oder fast kein Niederschlag, und dies ist namentlich immer der Fall, wenn die Auflösung eines neutralen Kalisalzes durch den Zusatz einer starken Säure sauer gemacht war. — Eine Auflösung von Platinchlorid bringt in den concentrirten Auflösungen der Kalisalze denselben hellgelblichen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor, wie in der Auflösung des reinen Kali's. Löst sich das auf Kali zu untersuchende Salz in Weingeist auf, so ist es ebenfalls besser, die spirituöse Auflösung des Salzes mit der Auflösung des Platinchlorids zu vermischen. Ist kohlensaures Kali vorhanden, so thut man gut, dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium zu verwandeln. — Kieselfluorwasserstoffsäure verhält sich gegen Auflösungen der Kalisalze, wie gegen die Auflösungen des reinen Kali's. Bei den Auflösungen der meisten neutralen Kalisalze hat man keine besonderen Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, nur bei einer Auflösung von kohlensaurem Kali muss man wie bei einer reinen Kalilösung verfahren. — Um durch Pikrinsalpetersäure die Gegen-

wart des Kali's in sehr kleinen Mengen eines Kalisalzes zu entdecken, ist es gut, eine spirituöse Auflösung des Salzes anzuwenden, wenn dies in Weingeist auflöslich ist. — Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in den concentrirten Auflösungen mehrerer Kalisalze nach einiger Zeit Krystalle von sich bildendem Alaun ab. Dies ist vorzüglich der Fall bei concentrirten Auflösungen von schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali, und auch von Chlorkalium. In den Auflösungen der Verbindungen des Kali's mit Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure entsteht durch die Auflösung der schwefelsauren Thonerde ein voluminöser Niederschlag, der aus Thonerde, verbunden mit der Säure des angewandten Kalisalzes, besteht. Sind die Auflösungen dieser Salze sauer, so entstehen Alaunkrystalle, doch bilden sich diese oft erst nach sehr langer Zeit; wenn indessen Schwefelsäure hinzugesetzt wird, so entstehen sie früher. Kohlensaures Kali und Schwefelkalium müssen durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandelt werden, um mit schwefelsaurer Thonerdeauflösung Alaunkrystalle bilden zu können. — Ueberchlorsäure bewirkt in den Auflösungen der Kalisalze denselben Niederschlag von überchlorsaurem Kali, wie in der Auflösung des reinen Kali's. — Durch das Löthrohr erkennt man das Kali in den leicht schmelzbaren Kalisalzen auf dieselbe Weise, wie das Kalihydrat. Am besten zeigt sich die violette Färbung der äufseren Löthrohrflamme, wenn man etwas vom Kalisalze auf Platindraht schmelzt, und die Spitze der inneren Flamme auf die geschmolzene Perle leitet, beim Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium; sie ist bei diesen noch deutlicher, als beim Kalihydrat. Weniger deutlich sieht man sie beim schwefelsauren und kohlensauren Kali, und beim phosphorsauren und borsauren Kali ist sie noch weniger zu bemerken. Die Salze, welche beim Erhitzen stark decrepitiren, wie Chlorkalium und besonders schwefelsaures Kali, müssen in einem kleinen Chalcedonmörser sehr fein gerieben werden, und dann befeuchtet in den zu einem Oehr gebogenen Platindraht gebracht und geschmolzen werden. — In sehr schwer schmelzbaren Salzen, z. B. in kieselsäurehaltigen Mineralien kann man die Gegenwart des Kali's ebenfalls durch die violette Färbung der äufseren Flamme entdecken, wenn man einen kleinen Splitter des Minerals zwischen die Platinspitzen der Pincette so klemmt, dass das spitze Ende durch die Spitze der inneren Flamme erhitzt werden kann. Die Färbung ist um so stärker, je reicher das Mineral an Kali ist. Bei einem geringen

Kaligehalt bekommt man, wenn man die Flamme nicht richtig auf die Probe leitet, fast gar keine Färbung; berührt man aber die Probe nur mit der Spitze der inneren Flamme und bläst dabei nicht zu schwach, so zeigt sich die Färbung der äufseren Flamme selbst bei einem geringen Kaligehalte noch ziemlich deutlich. Ehe man aber die Probe in die Pincette nimmt, muss man erst untersuchen, ob die Spitzen derselben auch vollkommen rein sind (Plattner).

Wenn man ein Kalisalz, dessen Säure keine Metallsäure ist, mit Soda auf Platinblech schmelzt, so wird keine Fällung in der geschmolzenen Masse hervorgebracht. Hierdurch unterscheidet man die Kalisalze von den Salzen der meisten Erdarten und Metalloxyde.

Uebergiefst man ein gepulvertes Kalisalz mit concentrirtem Alkohol, den man mit einem beinahe gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, erhitzt das Gefäfs durch eine darunter gesetzte Spirituslampe so, dass die Flüssigkeit kocht, und zündet dieselbe dann an, so ist die Farbe der flackernden Flamme blau oder violett. Am deutlichsten sieht man dies beim Chlorkalium. In anderen Kalisalzen, wie z. B. im schwefelsauren Kali, kann jedoch die Gegenwart des Kali's auf diese Weise nicht mit vollkommener Sicherheit gefunden werden.

Die neutralen Salze des Kali's mit Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure lassen sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, beim Ausschluss sowohl als beim Zutritt der Luft glühen, ohne sich zu verflüchtigen und zu zersetzen, wenn die Substanz des Gefäfses, in welchem der Versuch geschieht, nicht einen zersetzenden Einfluss ausüben kann. Chlorkalium ist durch's Glühen beim Zutritt der Luft als weifser Rauch flüchtig, ohne sich dabei zu zersetzen; es gehören indessen eine aufserordentlich starke Hitze und nicht zu hohe Gefäfse dazu, um eine nur etwas beträchtliche Menge davon zu verflüchtigen. Dasselbe ist der Fall beim Brom- und Jodkalium. In den Salzen des Kali's mit Salpetersäure, phosphorichter und unterphosphorichter Säure, mit Oxalsäure, den organischen und mehreren anderen Säuren wird durch Glühen die Säure zerstört.

Die Auflösungen der neutralen Salze lassen theils das Lackmuspapier unverändert, theils bläuen sie das geröthete Lackmuspapier. Schwefelsaures und salpetersaures Kali, so wie Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium, in Wasser aufgelöst, lassen das Lackmuspapier unverändert; phosphorsaures, arsenik-

saures, borsaures und kohlensaures Kali, so wie Fluorkalium und Schwefelkalium, bläuen das geröthete Lackmuspapier.

Die meisten der am häufigsten vorkommenden Kalisalze, wie das schwefelsaure und salpetersaure Kali, und das Chlorkalium enthalten kein Krystallisationswasser, und verwittern deshalb nicht an der Luft; doch auch die Kalisalze mit Krystallwasser verwittern nicht. Man erkennt oft kleine Mengen von Kalisalzen leicht an der Krystallgestalt. Chlorkalium schiefst in Würfeln an, salpetersaures Kali in prismatischen Krystallen, schwefelsaures Kali krystallisirt gewöhnlich in symmetrisch sechsseitigen Säulen mit sechsflächiger Zuspitzung, und kohlensaures Kali krystallisirt nicht, oder nur unter gewissen Handgriffen, und zerfliefst an der Luft, deren Feuchtigkeit es begierig anzieht.

Das Kali bildet mit sehr wenigen Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In solchen Salzen ist die Gegenwart des Kali's oft schwer zu entdecken; sie lässt sich gewöhnlich nur dann erst mit Bestimmtheit darin erkennen, wenn man die Säure vom Kali abgeschieden hat. Diese Verbindungen kommen indessen nur selten vor; sie werden nur durch sehr schwache Säuren gebildet, oder durch solche Säuren, die in ihrem reinen Zustande unlöslich oder schwerlöslich im Wasser sind. Oft sind dann nur die sauren, nicht die neutralen Verbindungen im Wasser schwerlöslich oder unlöslich. Verbindungen dieser Art sind die des Kali's mit dem Uranoxyd, dem Zinnoxyd, der Antimonsäure, dem Telluroxyd, der Titansäure, der Tantalsäure, der Kieselsäure und anderer.

Die am meisten angewandten Reagentien zur Entdeckung des Kali's in Auflösungen sind Platinchlorid und Weinsteinsäure; Pikrinsalpetersäure und Ueberchlorsäure werden, weil sie nicht so leicht wie jene zu haben sind, nur selten gebraucht. Weniger sicher zur Auffindung des Kali's sind schwefelsaure Thonerde und Kieselfluorwasserstoffsäure; letztere um so weniger, da durch sie Kalisalze nicht von Natronsalzen unterschieden werden können. Da Platinchlorid und schwefelsaure Thonerde gegen Ammoniaksalze sich eben so verhalten, wie gegen Kalisalze, so muss man sich bei der Anwendung dieser Reagentien vorher von der Abwesenheit des Ammoniaks in der zu untersuchenden Substanz überzeugt haben.

Wenn Kali oder dessen Salze in Auflösungen mit vielen organischen Substanzen verbunden sind, so zeigen selbst in sehr dunkel gefärbten Flüssigkeiten die Auflösungen von Weinsteinsäure und von Platinchlorid die Gegenwart des Kali's an. Will man eine organische Substanz, die breiartig oder fest ist, auf Kali untersuchen, so kann man sie mit Wasser oder mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure ausziehen; ist die Menge der Substanz nicht zu bedeutend, so muss man sie in einem hessischen Tiegel, oder besser in einem Platintiegel bei nicht zu starkem Feuer verkohlen, und die verkohlte Masse mit Wasser oder mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen. In der filtrirten Auflösung entdeckt man dann die Gegenwart des Kali's durch die genannten Reagentien.

Natrium, Na.

Das Natrium hat eine silberweifse Farbe und starken metallischen Glanz. Bei einer Temperatur unter dem Frostpunkte des Wassers ist es zerreiblich, bei einer Temperatur, die etwas über demselben ist, wird es dehnbar. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz und lässt sich platt drücken; schon mehrere Grade unter dem Siedepunkte des Wassers wird es flüssig; in der Rothglühhitze ist es flüchtig. Das Natrium ist leichter als Wasser. In trockner Luft oxydirt sich das Natrium nicht, wohl aber, jedoch langsamer als Kalium, in gewöhnlicher feuchter Luft, in welcher es sich mit einer Rinde von Natronhydrat überzieht. Das Metall entzündet sich erst, wenn es bis nahe zum Glühen erhitzt wird. Durch reines Wasser wird das Natrium unter heftiger Wasserstoffgasentwicklung, aber ohne Feuererscheinung oxydirt. Löst man etwas Gummi in Wasser auf, so werden die darauf geworfenen Natriumstückchen länger an einem Orte festgehalten, wodurch dann die Hitze so grofs wird, dass die Stückchen sich entzünden, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit umherkreisen; die Farbe der Wasserstoffgasflamme, mit welcher das Natrium verbrennt, ist gelb und wesentlich von der unterschieden, welche durch Kalium unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird. Auch wenn man

Natrium mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, entzündet es sich. Mit Quecksilber in einem kleinen Gläschen zusammengeschüttelt, verbindet es sich mit demselben unter heftiger Licht- und Wärmeentwicklung zu einem harten Amalgam.

Natron, $\dot{N}a$.

Im reinen Zustande hat das Natron als Hydrat, wenn es fest ist, die gröfste Aehnlichkeit mit dem Kalihydrat, die Auflösung desselben im Wasser unterscheidet sich hingegen von der des Kali's dadurch, dass in ihr weder eine Auflösung von Platinchlorid, noch von Ueberchlorsäure oder von Pikrinsalpetersäure, auch nicht eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure, im Ueberschuss hinzugesetzt, einen Niederschlag hervorbringt. Für die Anwendung der beiden letzteren Säuren muss indessen die Natronauflösung nicht zu concentrirt sein, denn in concentrirten Auflösungen bringt namentlich ein Uebermaafs einer concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure nach einiger Zeit einen so dicken voluminösen Niederschlag von saurem weinsteinsauren Natron hervor, dass oft die ganze Flüssigkeit erstarrt; der Niederschlag ist aber dem körnig krystallinischen, sich leicht und schnell aus der Flüssigkeit absetzenden Niederschlage des sauren weinsteinsauren Kali's sehr unähnlich. Durch eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde werden in der Auflösung des Natrons, wenn diese mit einer Säure gesättigt worden ist, keine Krystalle von Alaun erzeugt. Kieselfluorwasserstoffsäure bringt indessen in einer Natronauflösung einen gelatinösen Niederschlag von Kieselfluornatrium hervor, wenn die Natronauflösung nicht zu verdünnt war.

Eine Auflösung von antimonsaurem Kali (dessen Bereitung weiter unten angegeben werden wird) giebt in einer Auflösung von Natron, und in neutralen Auflösungen von Natronsalzen eine Fällung von unlöslichem antimonsauren Natron (Fremy). Dieselbe fängt bald sich zu erzeugen an, wenn die Natronauflösung concentrirt ist; in verdünnterer Auflösung bilden sich erst nach mehreren Stunden die Krystalle des antimonsauren Natrons, die sich dann gröfstentheils an den Wänden des Glases absetzen. Freie Säure darf in der Auflösung des Natronsalzes nicht vorhanden sein, denn durch diese wird aus dem Reagens Antimonsäurehydrat gefällt, das sich freilich in einem Uebermaafse der Säure oft auflöst, wenn diese z. B. Chlorwas-

serstoffsäure ist; aber es erscheinen dann die Krystalle des antimonsauren Natrons nicht. Durch dieses Reagens lässt sich Natron von den anderen Alkalien, Kali, Ammoniak und Lithion unterscheiden, deren Auflösungen durch antimonsaure Kalilösung nicht verändert werden. Von den Auflösungen der Erden und Metalloxyde wird die Auflösung des antimonsauren Kali's gefällt, zum Theil auch schon deshalb, weil das Reagens freies und kohlensaures Kali enthält. Zur Ausscheidung des fast unlöslichen antimonsauren Natrons ist eine nicht zu geringe Menge des Reagens erforderlich. — Diese Reaction ist indessen oft nicht recht entscheidend, da auch andere alkalische Salze, selbst Kalisalze, Ausscheidungen, die freilich mit dem antimonsauren Natron meist wenig Aehnlichkeit haben, in der Auflösung des antimonsauren Kali's bewirken können.

Durch das Löthrohr erkennt man das Natronhydrat, wenn man etwas auf einem Platindraht, der unten zu einem Oehr gebogen ist, schmelzt, und die Spitze der inneren Flamme darauf leitet; die äufsere Flamme wird dann stark gelb gefärbt, ähnlich der eines ruhig brennenden Kerzenlichtes. Es zeigt sich diese Färbung auch dann, wenn dem Natron viel Kali beigemengt war. Es kann hierdurch das Natron vortrefflich vom Kali unterschieden werden. Die gelbe Färbung der Flamme durch Natron ist bei weitem stärker, als die violette durch Kali.

Behandelt man auf ähnliche Weise die gepulverten Natronsalze mit verdünntem Weingeist, wie dies S. 9 bei den Kalisalzen angegeben worden ist, so ist die flackernde Flamme des brennenden Weingeistes stark gelb, selbst wenn man nur eine geringe Menge des Natronsalzes angewandt hat. Setzt man zu dem Natronsalze eine bedeutende Menge eines Kalisalzes, so bleibt dessenungeachtet die Flamme gelb. Man kann jedoch hierdurch besonders nur die Salze des Natrons erkennen, welche im Weingeiste etwas auflöslich sind.

In den Salzen des Natrons, die im Wasser löslich sind, unterscheidet man das Natron von dem Kali auf dieselbe Weise, wie in seinem reinen Zustande. Es ist zu bemerken, dass auch in einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure, im Uebermaafs hinzugesetzt, denselben voluminösen Niederschlag von saurem weinsteinsauren Natron wie in Auflösungen von Natronhydrat hervorbringen kann. Auflösungen anderer Natronsalze indessen geben keinen Niederschlag mit einer Auflösung von

Weinsteinsäure. — Am besten erkennt man die Natronsalze in ihrem festen Zustande vor dem Löthrohr durch die starke gelbe Färbung der äufseren Löthrohrflamme, eben so, wie das Natronhydrat, jedoch kann die gelbe Färbung der Flamme erst nach dem Schmelzen des Salzes erkannt werden. Auch wenn das Natronsalz mit einem Kalisalze gemengt ist, zeigt sich nur eine gelbe Färbung der äufseren Flamme, die jedoch bei Anwesenheit einer bedeutenden Menge von Kalisalz weniger stark gelb erscheint; und selbst wenn Chlornatrium mit so vielem Chlorkalium gemengt ist, dass nur $1/_{20}$ vom ersteren zugegen ist, so verschwindet die Reaction des Kali's, und es zeigt sich nach dem Schmelzen nur die des Natrons. Natronhaltige schwer schmelzbare Mineralien behandelt man eben so, wie kalihaltige in der Pincette mit Platinspitzen, und man erkennt sogleich die Reaction des Natrons an der gelben Färbung der äufseren Flamme. Enthält das Mineral neben Natron auch noch Kali, so erscheint die Farbe der äufseren Flamme dennoch gelb.

Ein Natronsalz, dessen Säure keine Metallsäure ist, verhält sich, mit Soda auf Platinblech geschmolzen, wie ein Kalisalz (S. 9), und wird wie dieses von den Salzen der meisten Erdarten und Metalloxyde unterschieden.

Beim Glühen verhalten sich die Natronsalze ähnlich den Kalisalzen; nur ist Chlornatrium weniger flüchtig als Chlorkalium, und Jodnatrium verliert beim Glühen etwas Jod.

Die krystallisirten neutralen Salze des Natrons verwittern meistentheils an der Luft, wenn sie einen Wassergehalt haben, was bei den meisten der Fall ist. Es geschieht dies vorzüglich bei dem schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren und kohlensauren Natron, aber nur höchst wenig bei dem borsauren; das salpetersaure Natron, so wie das Chlor- und Fluornatrium, verwittern nicht an der Luft, weil in ihnen kein Krystallisationswasser enthalten ist.

Man pflegt oft in kleinen Quantitäten Natronsalze von Kalisalzen auch durch die Krystallform zu unterscheiden. Salpetersaures Natron krystallisirt in Rhomboëdern, die, wie oben angeführt, nicht verwittern; schwefelsaures Natron in prismatischen Krystallen, die an der Luft verwittern; die Krystalle des kohlensauren Natrons haben ein tafelförmiges Ansehen, und verwittern, während das kohlensaure Kali zerfliefslich ist. Chlornatrium kann vom Chlorkalium nicht leicht durch die Krystallgestalt unterschieden werden, da beide in Würfeln anschiefsen.

Wenn jedoch in einer Auflösung beide Chlormetalle enthalten sind, so krystallisirt aus derselben von ihnen jedes einzeln. Durch Uebung lernt man die Krystalle des Chlorkaliums von denen des Chlornatriums zu unterscheiden.

Von den Auflösungen der neutralen Salze des Natrons lassen die des schwefelsauren und salpetersauren Natrons, so wie auch die des Chlor-, Brom- und Jodnatriums, das Lackmuspapier unverändert. Die Auflösungen des phosphorsauren, arseniksauren, borsauren und kohlensauren Natrons, so wie die des Fluornatriums und Schwefelnatriums, bläuen das rothe Lackmuspapier.

Das Natron bildet mit sehr wenigen Säuren Salze, die im Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen ist die Gegenwart des Natrons gewöhnlich eben so schwer zu entdecken, wie die des Kali's in den unlöslichen oder schwerlöslichen Kalisalzen. Die Säuren, mit welchen das Natron unlösliche oder schwerlösliche Salze bildet, sind fast dieselben, mit denen das Kali solche Salze giebt; sie sind S. 10 angegeben worden.

In den Auflösungen der Natronsalze erkennt man die Gegenwart des Natrons vorzüglich daran, dass man in diesen, nachdem man sich von der Gegenwart eines Alkali's überzeugt hat, durch Auflösungen von Platinchlorid und Weinsteinsäure keine Trübung erhält; am sichersten aber entdeckt man das Natron durch die gelbe Färbung der Löthrohrflamme, wenn man das Salz in fester Form erhalten kann. Vermuthet man, dass in einer Auflösung Kali und Natron zugleich enthalten sind, so prüft man zuerst einen Theil der Auflösung durch Platinchlorid; wenn man sich dadurch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Kali's überzeugt hat, dampft man einen anderen Theil der Auflösung bis zur Trockniss ab, und behandelt den Rückstand vor dem Löthrohr. Wenn in der Auflösung die Gegenwart des Kali's durch Platinchlorid gefunden worden ist, und die äufsere Flamme des Löthrohrs durch den Rückstand violett gefärbt wird, so ist nur Kali vorhanden; wird hingegen die äufsere Flamme des Löthrohrs durch den Rückstand gelb gefärbt, so ist neben dem Kali auch noch Natron zugegen. — Bei diesen Versuchen ist zu berücksichtigen, dass bisweilen Platindraht allein der Flamme eine schwache gelbliche Färbung ertheilt, welche in-

dessen nicht mit der verwechselt werden kann, die durch Natronsalze hervorgebracht wird. Häufig wird diese schwachgelbe Farbe der Flamme durch Platindraht bewirkt, wenn derselbe mit dem Schweifs der Hände oder mit Speichel befeuchtet worden war; es scheint dann das Chlornatrium darin die Ursache der Färbung der Flamme zu sein. Sollte man in einigen Fällen zweifelhaft sein, ob eine gelbliche Farbe der Löthrohrflamme durch die Gegenwart eines Natronsalzes oder durch eine andere Ursache hervorgebracht sei, so kann man dies leicht durch einen kleinen Versuch entscheiden, wenn man nämlich ein Natronsalz, am besten Chlornatrium, auf Platindraht durch die Löthrohrflamme erhitzt, und die dadurch hervorgebrachte Färbung der Löthrohrflamme mit der, welche durch Platindraht allein, oder durch andere Ursachen entstehen kann, vergleicht.

Um das Natron oder dessen Salze in Auflösungen, die viel organische Substanzen enthalten, zu entdecken, verfährt man auf folgende Weise: Man dampft die Auflösung bis zur Trockniss ab, und verkohlt den trocknen Rückstand, vorzüglich wenn die Menge desselben sehr bedeutend ist, in einem hessischen Tiegel, bei kleineren Mengen besser in einem Platintiegel, bei nicht zu starkem Feuer; darauf zieht man die verkohlte Masse durch Wasser oder durch Chlorwasserstoffsäure aus, und erkennt nun in der filtrirten Auflösung, oder, wenn man diese bis zur Trockniss abgedampft hat, in dem trocknen Rückstand die Gegenwart des Natrons auf die vorher angeführte Weise. Eine breiartige oder feste organische Substanz, in welcher man eine grofse Menge von Natron vermuthet, wird auf dieselbe Weise verkohlt, und die verkohlte Masse eben so behandelt.

III. Lithium, L.

Das Lithium ist im metallischen Zustande sehr wenig bekannt; es soll Aehnlichkeit mit dem Natrium haben.

Lithion, Ḷ.

Im reinen Zustande ist das Lithion weifs und krystallinisch; es ist im Wasser schwerlöslich, und wird an der Luft nicht feucht. Es schmilzt bei schwacher Glühhitze.

Die Auflösung der im Wasser auflöslichen Lithionsalze verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron bringt in ihnen, wenn sie auch sehr concentrirt sind, nicht sogleich einen Niederschlag hervor; nur nach sehr langer Zeit wird dadurch ein nicht bedeutender körniger Niederschlag von schwerlöslichem kohlensauren Lithion gefällt.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in den Auflösungen der Lithionsalze, auch selbst nach langer Zeit, keinen Niederschlag; wird indessen noch Ammoniak hinzugesetzt, so setzt sich nach einiger Zeit ein starker Niederschlag ab. Wird das Ganze vor dem Zusatz des Ammoniaks gekocht, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurem Natron-Lithion. — Dampft man eine Auflösung eines Lithionsalzes, zu welcher man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron hinzugefügt hat, ab, so trübt sich die Auflösung während des Eindampfens; ist Alles bis zur Trockniss abgedampft, so bleibt bei der Behandlung mit Wasser das unlösliche oder wenigstens sehr schwerlösliche Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion ungelöst.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Kali bringt in den Auflösungen der Lithionsalze, auch nach langer Zeit, keinen Niederschlag hervor; selbst dann nicht, wenn das Ganze gekocht wird. Dampft man diese Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, so löst sich der trockne Rückstand in Wasser wieder vollständig auf. — Hat man indessen zu der Auflösung eines Lithionsalzes eine Auflösung von phosphorsaurem Kali gesetzt, und fügt dann noch Ammoniak hinzu, so bildet sich nach einiger Zeit ein starker Niederschlag.

Eine Auflösung von Weinsteinsäure, im Ueberschuss hinzugesetzt, bringt selbst in sehr concentrirten Auflösungen der Lithionsalze keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in ihnen ebenfalls keine Fällung.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in Lithionsalz-

auflösungen einen weifsen Niederschlag von Kieselfluorlithium.

Platinchloridauflösung bringt in den spirituösen Auflösungen der Lithionsalze eine so höchst unbedeutende Trübung hervor, dass sie kaum bemerkt werden kann. Ist die Auflösung nur etwas verdünnt, so ist gar keine Trübung sichtbar.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde setzt in den concentrirten Auflösungen der Lithionsalze keine Krystalle ab, auch dann nicht, wenn dieselben Vorsichtsmafsregeln angewandt werden, die unter gleichen Umständen bei den Kalisalzen (S. 8) beobachtet werden müssen.

Eine Auflösung von Pikrinsalpetersäure bringt in den Auflösungen der Lithionsalze eine Fällung von schwerlöslichem pikrinsalpetersauren Lithion hervor.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure trübt die Auflösungen der Lithionsalze, wenn sie sehr concentrirt sind. Der Niederschlag verschwindet aber bei Verdünnung mit Wasser.

Durch das Löthrohr lässt sich das Lithion in den Lithionsalzen sehr gut entdecken, wenn etwas davon auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht geschmolzen wird, und man die Flamme so darauf richtet, dass die Spitze der inneren Flamme die geschmolzene Masse berührt; es färbt sich dann die äufsere Flamme schön und sehr stark carminroth. Am auffallendsten ist diese Färbung beim Chlorlithium. Ist das Lithionsalz mit einem Kalisalze gemengt, so zeigt sich vor dem Löthrohr doch nur die rothe Färbung, und die Gegenwart des Kali's kann dann, selbst wenn das Kali in gröfserer Menge als das Lithion vorhanden ist, durch das Löthrohr nicht gefunden werden. — Ist hingegen das Lithionsalz mit einem Natronsalze gemengt, so zeigt sich fast nur die Reaction des Natrons, und die äufsere Flamme wird gelb gefärbt. Nur wenn die Menge des Lithions gröfser ist als die des Natrons, so zeigt sich in der Nähe der Probe die Reaction des Lithions, entfernter davon die des Natrons. — Auch wenn das Lithionsalz Kali- und Natronsalze zugleich enthält, zeigt es fast nur die Reaction des Natrons.— Lithionhaltige Mineralien färben, wenn kleine Splitter derselben zwischen den Platinspitzen der Pincette mit der Spitze der inneren Flamme erhitzt werden, zuweilen die äufsere Flamme schön und ziemlich stark carminroth; diejenigen, welche nur sehr wenig Lithion enthalten, färben die Flamme entweder gar nicht, oder nur sehr undeutlich roth (Plattner). Einige leicht schmelzbare Arten des Le-

pidoliths färben, wenn ein Blättchen davon in die Flamme eines gewöhnlichen Kerzenlichtes gehalten wird, den äufseren Rand derselben schön carminroth. — Bei einem geringen Gehalte von Lithion und bei sehr schwerschmelzbaren lithionhaltigen Mineralien muss man das fein gepulverte Mineral mit einem Gemenge von einem Theile Flussspath und $1\frac{1}{2}$ oder besser mit 2 Theilen zweifach-schwefelsaurem Kali und sehr wenig Wasser zu einem Teige kneten, diesen in das Oehr eines Platindrahtes streichen und in der Spitze der inneren Flamme zusammenschmelzen; es färbt sich dann die äufsere Flamme schön und stark carminroth (Turner). Bei einem gröfseren Gehalte von Natron in der Lithionverbindung ist indessen in diesem Falle die Farbe der äufseren Flammen fast nur gelb.

Beim Glühen verhalten sich die Lithionsalze ähnlich den Kalisalzen. Chlorlithium ist etwas flüchtiger, als Chlornatrium, aber weniger, als Chlorkalium; es wird, wiewohl in einem sehr geringen Maafse, durch langes Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt, indem sich eine kleine Menge von kohlensaurem Lithion bildet.

Die Lithionsalze schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur als die entsprechenden Salze des Kali's und des Natrons.

Viele Lithionsalze sind aufserordentlich zerfliefslich, und können an dieser Eigenschaft erkannt, und dadurch von Kali- und Natronsalzen unterschieden werden. Am meisten zerfliefslich ist das Chlorlithium. Auch das salpetersaure Lithion zerfliefst an der Luft, nicht aber das schwefelsaure.

Die Auflösungen der Lithionsalze verhalten sich gegen Lackmuspapier, wie die der entsprechenden Kali- und Natronsalze.

Die spirituösen Auflösungen der Lithionsalze brennen mit einer schönen carminrothen Flamme. Die in Weingeist unlöslichen Lithionsalze geben der Flamme des Weingeistes nur dann diese Färbung, wenn sie im gepulverten Zustande damit übergossen werden, und man das Ganze mit einem Glasstabe umrührt, oder auch wenn der Weingeist beinahe abgebrannt ist.

Das Lithion giebt mit denselben Säuren in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Salze, mit welchen Kali und Natron solche Verbindungen geben, und in diesen kann die Gegenwart desselben auf dieselbe Weise entdeckt werden, wie die des Kali's in den analogen Verbindungen des Kali's (S. 10); es bildet indessen das Lithion solche in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen auch mit anderen Säuren, mit denen Kali

und Natron leichtauflösliche Salze geben, wie mit Kohlensäure und vorzüglich, wenn zugleich noch Natron gegenwärtig ist, mit Phosphorsäure. In dem Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion ist die Gegenwart des Lithions nicht leicht zu entdecken. Dieses Salz schmilzt vor dem Löthrohre, leichter noch mit Soda gemengt auf einem zu einem Oehr gebogenen Platindraht oder auf Platinblech. Die geschmolzene Masse ist klar, beim Erkalten wird sie unklar und krystallinisch. Auf Kohle geschmolzen, zieht sich dieses Doppelsalz in die Kohle. — Die phosphorsauren Erdsalze, die mit diesem Doppelsalze verwechselt werden können, z. B. phosphorsaure Kalkerde, schmelzen nicht mit Soda auf Platinblech oder Platindraht zusammen; hat man einen sehr grofsen Ueberschuss von Soda angewandt, so schmilzt das Ganze zwar, aber in der geschmolzenen Masse sieht man deutlich das unaufgelöste phosphorsaure Erdsalz. Auf Kohle mit Soda geschmolzen, bleiben sie auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht.

Hat man sich von der Anwesenheit eines Alkali's in einer nicht zu concentrirten Auflösung dadurch überzeugt, dass man in einem Theile derselben durch den Zusatz einer kohlensauren Kali- oder Natronauflösung keinen Niederschlag erhalten hat, so wird das Lithion vom Kali vorzüglich dadurch unterschieden, dass die Auflösung durch Zusatz von Weinsteinsäure oder auch von Platinchlorid nicht getrübt wird; vom Natron aber und zugleich auch vom Kali dadurch, dass die Auflösung, mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, nach einiger Zeit einen starken Niederschlag bildet. Das Verhalten vor dem Löthrohr unterscheidet ebenfalls das Lithion von den beiden anderen Alkalien hinreichend.

IV. Ammonium, $\overline{N}H^4$.

Als hypothetisches und zusammengesetztes Metall gehört das Ammonium eigentlich nicht in die Reihe der einfachen Metalle. Da es indessen in seinen Verbindungen sehr häufig bei

chemischen Untersuchungen vorkommt, so erscheint es zweckmäfsig, diese hier neben den anderen alkalischen Verbindungen zugleich mit zu behandeln.

Ammoniak, NH^3 und Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4$.

Im reinen Zustande in Wasser aufgelöst, hat das Ammoniak einen eigenthümlichen starken Geruch, wodurch es leicht erkannt werden kann. Ist die Menge des freien Ammoniaks im Wasser so aufserordentlich gering, dass die Gegenwart desselben nicht mehr durch den Geruch erkannt werden kann, so entdeckt man dasselbe leicht, wenn man ein befeuchtetes und geröthetes Lackmuspapier, oder besser einen Glasstab, mit ziemlich starker, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure benetzt, über die Oberfläche der Flüssigkeit bringt. Im ersten Falle wird das Lackmuspapier gebläut; im zweiten bilden sich, selbst wenn nur eine sehr kleine Menge von Ammoniak zugegen ist, weifse Nebel über der Flüssigkeit. War die Menge des Ammoniaks gröfser, so dass man sich schon durch den Geruch von der Gegenwart desselben überzeugen konnte, so sind die Nebel weit auffallender. Man kann den Glasstab auch mit Salpetersäure oder Essigsäure befeuchten, doch ist Chlorwasserstoffsäure für ganz geringe Spuren von Ammoniak weit empfindlicher. — Noch weit empfindlicher für freies Ammoniak als diese Proben, ist eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Setzt man etwas von einer Auflösung dieses Salzes zu Wasser, welches so geringe Spuren von freiem Ammoniak enthält, dass sie auf keine der angeführten Weisen zu entdecken sind, so erhält man eine sehr deutlich schmutzig braune Färbung. Es dürfen indessen fremdartige Stoffe nicht in der Flüssigkeit zugegen sein, welche diese Reaction stören könnten. Gegen Spuren von aufgelöstem Kalihydrat wirkt die Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul zwar ähnlich, ist aber lange nicht so empfindlich gegen dieselben. (Man vergleiche weiter unten das Verhalten des Quecksilberoxyduls gegen Reagentien.)

Die Auflösung des Ammoniaks hat einen sehr ätzenden Geschmack; sie greift, wenn sie concentrirt ist, die Haut der Zunge heftig an, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Bewahrt man das Ammoniak in Flaschen auf, die gegen den Zutritt der Luft nicht ganz geschützt sind, so verwandelt sich eine geringe

Menge desselben nach sehr langer Zeit in kohlensaures Ammoniak.

Eine Auflösung von Platinchlorid verhält sich gegen eine Auflösung von Ammoniak eben so wie gegen eine Auflösung von Kali (S. 5.). Der sich bildende Niederschlag, welcher aus Platinchlorid und Chlorammonium besteht, hat ähnliche Eigenschaften, wie der des Kaliumplatinchlorids. Beim Glühen indessen hinterlässt er reines Platin, während der letztere ein Gemenge von Platin mit Chlorkalium zurücklässt.

Eine concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure bewirkt in der Auflösung des Ammoniaks, wenn diese concentrirt ist, einen krystallinischen Niederschlag von zweifach-weinsteinsaurem Ammoniak; ist hingegen die Auflösung sehr verdünnt, so bildet sich keine Fällung. — Der Niederschlag ist im Wasser auflöslicher, als das zweifach-weinsteinsaure Kali. Er hat übrigens alle Eigenschaften desselben, namentlich die Auflöslichkeit in Ammoniak, in Kali- und Natronhydrat und in den kohlensauren Alkalien, so wie auch in starken Säuren. Er scheidet sich eben so leicht aus der Flüssigkeit, wie das zweifach-weinsteinsaure Kali, und theilt nicht die voluminöse Beschaffenheit des zweifach-weinsteinsauren Natrons.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde verhält sich gegen eine Ammoniakauflösung auf ähnliche Weise, wie gegen eine Kaliauflösung. Die Krystalle des sich dann bildenden Ammoniak-Alauns haben ganz dieselbe Form, wie die des Kali-Alauns.

Eine Auflösung von Pikrinsalpetersäure bewirkt in der Auflösung des Ammoniaks, wenn diese nicht zu concentrirt ist, keinen Niederschlag.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in der Auflösung des Ammoniaks einen starken Niederschlag von ausgeschiedener Kieselsäure, wenn nur so viel Kieselfluorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird, dass das Ammoniak vorwaltend bleibt; im entgegengesetzten Fall entsteht kein Niederschlag.

Eine Auflösung von Ueberchlorsäure bringt nur in der concentrirten Auflösung des Ammoniaks einen Niederschlag hervor.

In den in Wasser auflöslichen Salzen des Ammoniaks, von denen die meisten geruchlos sind und nur einige, wie z. B. alle Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure, wie freies Ammoniak riechen, erkennt man die Gegenwart desselben durch Auf-

lösungen von Platinchlorid und von schwefelsaurer Thonerde auf dieselbe Weise, wie in den entsprechenden Kalisalzen (S. 7). Weinsteinsäure, im Ueberschuss zu concentrirten Auflösungen von Ammoniaksalzen gesetzt, bewirkt entweder einen geringeren Niederschlag als in den Auflösungen der entsprechenden Kalisalze, oder auch bisweilen gar keine Fällung. Pikrinsalpetersäure verhält sich eben so. — Kieselfluorwasserstoffsäure, eben so Ueberchlorsäure, bringen in nicht zu concentrirten Auflösungen von Ammoniaksalzen keinen Niederschlag hervor.

Behandelt man ammoniakalische Salze mit verdünntem Weingeist auf ähnliche Weise, wie dies bei den Kalisalzen (S. 9) angegeben worden ist, so theilen sie der flackernden Flamme des Weingeistes eine blaue oder violette Farbe mit, wie es die Kalisalze thun. Durch einen wenn auch nur geringen Zusatz von Natronsalz wird indessen die Flamme gelb.

Die Salze des Ammoniaks werden fast alle vollständig durch die Hitze verflüchtigt. Ohne Rückstand verflüchtigen sich die Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Kohlensäure, so wie auch das Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- und Schwefelammonium. Phosphorsaures und borsaures Ammoniak hinterlassen beim Glühen in Glasgefäfsen einen Rückstand von Phosphorsäure und Borsäure. Fluorammonium greift, wenn man es in Glasgefäfsen erhitzt, das Glas stark an; nur in Platingefäfsen verflüchtigt es sich vollständig.

Werden trockne Ammoniaksalze mit Alkalien oder alkalischen Erden zusammengerieben, so entwickelt sich der bekannte eigenthümliche Ammoniakgeruch; kohlensaure Alkalien und alkalische Erden bewirken denselben Geruch, nur ist er dann schwächer. Auch aus Auflösungen der Ammoniaksalze wird durch reine, so wie durch kohlensaure Alkalien und deren Auflösungen oder durch alkalische Erden ein Ammoniakgeruch entwickelt. Ist die Menge des sich entwickelnden Ammoniaks zu gering, um deutlich durch den Geruch wahrgenommen zu werden, so befeuchtet man einen Glasstab mit ziemlich starker, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure, und hält diesen über die Oberfläche der mit dem Alkali oder der alkalischen Erde gemischten Flüssigkeit, oder auch über das Gemenge; auch bei Anwesenheit einer sehr kleinen Spur von Ammoniak bilden sich dann noch weifse Nebel. Die kleinsten Mengen von Ammoniak in einer festen Verbindung entdeckt man, wenn man letztere mit

vorher gepulvertem Kalihydrat schnell zusammenreibt, das Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, oder in einem Reagensgläschen schwach erhitzt und ein geröthetes Lackmuspapier in einiger Entfernung vom Gemenge hält, das Lackmuspapier färbt sich dann blau. Man kann diesen Versuch auch auf die Weise umändern, dass man das Gläschen in eine feine Spitze auszieht, und diese in ein Gefäfs taucht, in welchem eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxdul sich befindet. Diese wird durch die kleinsten Mengen von Ammoniak schmutzig braun. Man muss indessen bei diesem Versuche verhindern, dass nicht etwas vom Kali in die Quecksilberoxydulauflösung komme, wodurch ebenfalls eine Bräunung entstehen würde. Kann das Ammoniak ohne Anwendung von Kali, durch blofses Glühen, aus der Substanz entwickelt werden, so thut man daher besser, das Kali bei diesem Versuche nicht anzuwenden.

Das Ammoniak giebt, wie die übrigen Alkalien, mit einigen Säuren Salze, die im Wasser unlöslich oder sehr schwerlöslich sind. In diesen Verbindungen wird indessen die Gegenwart des Ammoniaks schon durch Glühen derselben entdeckt, weil dadurch das Ammoniak ausgetrieben wird. Um in diesen Verbindungen das Ammoniak deutlich zu erkennen, glüht man etwas davon in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und bringt während des Glühens an das offene Ende der Glasröhre einen Glasstab, der mit Chlorwasserstoffsäure benetzt ist, oder ein geröthetes Lackmuspapier.

Man erkennt das Ammoniak in den Ammoniaksalzen vorzüglich durch den Ammoniakgeruch, der bei Behandlung mit Kali entsteht, und unterscheidet es dadurch von den anderen Alkalien. Mit dem Kali kann es hinsichtlich seines Verhaltens gegen Auflösungen von Platinchlorid und von schwefelsaurer Thonerde verwechselt werden.

Wenn das Ammoniak im freien Zustande mit organischen Substanzen in Auflösungen oder in breiartigen Flüssigkeiten enthalten ist, so erkennt man die Gegenwart desselben am Geruch. Wenn die Salze des Ammoniaks damit gemengt sind, so behandelt man die Auflösung oder den Brei mit einer

concentrirten Auflösung von Kalihydrat, und erwärmt allenfalls das Ganze, wodurch dann der ammoniakalische Geruch entsteht. Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn trockne organische Substanzen mit Ammoniaksalzen gemengt sind. Ist eine Auflösung zu verdünnt, so muss man sie vor der Behandlung mit Kali durch Abdampfen concentriren.

V. Baryum, Ba.

Das Baryum ist im reinen Zustande wenig bekannt, es ist dem Silber ähnlich, und schwerer als Wasser und Schwefelsäure. An der feuchten Luft oxydirt es sich und überzieht sich mit einer weifsen Rinde. Durch Wasser und durch Säuren wird es, unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas, oxydirt.

Baryterde, $\dot{B}a$.

Im reinen Zustande ist die Baryterde von graulichweifser Farbe und sehr zerreiblich. Wird sie mit etwas Wasser übergossen, so erhitzt sie sich heftig und zerfällt zu einem weifsen Pulver; mit mehr Wasser bildet die Baryterde eine krystallinische Masse, die sich in heifsem Wasser vollständig auflöst, wenn die Baryterde rein ist. Die concentrirte Auflösung derselben in heifsem Wasser setzt, wenn der Zutritt der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft abgehalten wird, beim Erkalten Krystalle ab, die aus Baryterdehydrat bestehen. — Die Auflösung der Baryterde hat einen ätzenden Geschmack, und färbt rothes Lackmuspapier stark blau. Beim Zutritt der Luft zieht sie leicht Kohlensäure an, und überzieht sich auf der Oberfläche mit einer Haut von kohlensaurer Baryterde, die in Wasser unlöslich ist und allmälig zu Boden sinkt. In dem Maafse, wie diese sich absetzt, bildet sich aber fortwährend eine neue Haut von kohlensaurer Baryterde, bis endlich alle Baryterde vollständig gefällt worden ist. — In einer sehr grofsen Menge von Alkohol ist das Baryterdehydrat etwas auflöslich. — Die reine Baryterde schmilzt bei der Glühhitze nicht, wohl aber das Hydrat.

Die verdünntesten Auflösungen der Baryterdesalze geben, mit etwas verdünnter Schwefelsäure oder der Auflösung eines

schwefelsauren Salzes versetzt, einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, der beim Zusatz einer freien Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, nicht wieder verschwindet. Auch eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde bringt in Baryterdeauflösungen sogleich einen Niederschlag hervor. Enthält die Auflösung des Baryterdesalzes sehr viel von einer freien Säure, so erzeugt sich bei kleinen Mengen des Salzes durch Schwefelsäure der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde etwas später als bei Abwesenheit der freien Säure. Auch bei aufserordentlich kleinen Spuren eines Baryterdesalzes in einer Auflösung erscheint durch Schwefelsäure der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit. — Der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde ist immer schwer, und setzt sich leicht ab, wenn auch die darüber stehende Flüssigkeit trübe bleibt. Niemals ist er voluminös.

Auflösungen von einfach- und von zweifach-chromsaurem Kali bringen in Baryterdesalzauflösungen einen hellgelben Niederschlag von chromsaurer Baryterde hervor, der in einem Uebermaafse von Salpetersäure auflöslich ist. Durch Uebersättigung mit Ammoniak erscheint der Niederschlag wieder.

Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt in den Auflösungen der Baryterdesalze einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, der in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure fast ganz unauflöslich ist. In verdünnten Auflösungen erscheint derselbe nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile, schneller aber durch Erhitzen der Flüssigkeit.

Ueberchlorsäure bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kali bewirkt in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen voluminösen Niederschlag von Baryterdehydrat, der bei Verdünnung mit vielem Wasser ganz verschwindet, wenn das angewandte Kali frei von Kohlensäure gewesen war. Nach einiger Zeit bildet sich dann, durch Absorption von Kohlensäure aus der Luft, eine Haut, und endlich ein Niederschlag von kohlensaurer Baryterde.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Baryterdesalze keinen Niederschlag hervor, wenn das Ammoniak vollkommen rein von jeder Spur von Kohlensäure ist. Erwärmt man indessen das Ganze, so erzeugt sich ein, wiewohl geringer Nieder-

schlag von Baryterdehydrat. Bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen in der Auflösung erscheint derselbe beim Erwärmen nicht. — Lässt man indessen die Auflösung eines Baryterdesalzes, zu welcher man Ammoniak hinzugefügt hat, beim Zutritt der Luft stehen, so setzt sich durch allmälige Absorption von Kohlensäure aus der Luft kohlensaure Baryterde oft zum Theil fest an die Wände des Gefäfses an, zum Theil fällt sie als sandartige krystallinische Körner nieder, die mit einer freien Säure übergossen, unter Brausen sich auflösen. Hat die kohlensaure Baryterde sich auf diese Weise ausgeschieden, so enthält die Flüssigkeit keine Baryterde mehr, wenn Ammoniak in hinreichender Menge zugegen gewesen war. Wenn das zu einer Baryterdeauflösung hinzugesetzte Ammoniak auch nur Spuren von Kohlensäure enthält, so entsteht, auch in verdünnten Auflösungen, eine schwächere oder stärkere Opalisirung oder selbst oft ein Niederschlag.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt in Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde, der sich unter Brausen in Säuren auflöst, wenn die Menge desselben nur einigermafsen bedeutend ist; ist sie nur gering, so entsteht kein Brausen, da die frei gewordene Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Durch Uebersättigung mit Ammoniak erscheint natürlich der Niederschlag nicht wieder; es kann indessen dadurch eine Opalisirung entstehen, besonders wenn noch viel Kohlensäure in der Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali verursacht in concentrirten Auflösungen der Baryterdesalze einen weifsen Niederschlag, der in vielem Wasser nur wenig auflöslich ist. In freien Säuren löst er sich unter starkem Brausen auf.

Eine Auflösung von Cyankalium, die gewöhnlich cyansaures Kali enthält, erzeugt in den Baryterdeauflösungen einen weifsen Niederschlag, der sich mit Brausen in Säuren auflöst, und aus kohlensaurer Baryterde besteht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in Auflösungen von Baryterdesalzen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurer Baryterde.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Auflösungen von Baryterdesalzen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor, dessen Menge durch ei-

nen Zusatz von Ammoniak nicht vermehrt wird, der aber in freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist. Durch Uebersättigung mit Ammoniak erscheint indessen der Niederschlag wieder.

Eine Auflösung von Oxalsäure oder zweifach-oxalsaurem Kali giebt selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen von neutralen Baryterdesalzen keinen Niederschlag, Nur wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind, wird dadurch, doch vorzüglich erst nach einiger Zeit, ein Niederschlag von oxalsaurer Baryterde bewirkt. Beim Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Baryterde. Ist indessen die Auflösung des Baryterdesalzes sehr verdünnt, so bildet sich auch selbst dann kein Niederschlag. — Setzt man zu einer concentrirten Auflösung eines Baryterdesalzes eine concentrirte Auflösung von oxalsaurer Baryterde, so wird letztere dadurch bei längerem Stehen abgeschieden.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak bringt in Auflösungen von neutralen Baryterdesalzen einen Niederschlag von bernsteinsaurer Baryterde sogleich hervor, wenn dieselben concentrirt sind; in verdünnten erst nach längerer Zeit. In Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich.

Eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von jodsaurem Natron erzeugt in Baryterdesalzauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von jodsaurer Baryterde.

Schwefelammonium bringt in Auflösungen von Baryterdesalzen keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt nur in verdünnten Baryterdesalzauflösungen keine Fällung, in mehr concentrirten indessen wohl nach einiger Zeit; der Niederschlag hat eine schwach gelblichweifse Farbe, und bei längerem Stehen setzen sich ziemlich grofse Krystalle an den Wänden des Glases an. In concentrirten Baryterdesalzauflösungen erfolgt der Niederschlag durch Kaliumeisencyanür sehr bald. Lösungen von ammoniakalischen Salzen sind ohne Einfluss auf die Erzeugung dieses Niederschlages. Er besteht aus einer Doppelverbindung von Kalium- und Baryumeisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt auch in concentrirten Auflösungen von Baryterdesalzen keine Fällung hervor.

Die im Wasser auflöslichen Baryterdesalze, wie Chlorbaryum

und salpetersaure Baryterde, sind in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, sehr schwerlöslich. In concentrirten Auflösungen erzeugen daher diese Säuren Niederschläge, welche aus den gefällten Baryterdesalzen bestehen. Vieles hinzugesetztes Wasser löst aber diese Niederschläge vollständig auf.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen der Baryterde mit unorganischen Säuren lässt sich beim Zutritt der Luft nur Chlorbaryum, ohne eine Zersetzung zu erleiden, glühen.— Die Auflösungen der neutralen Baryterdesalze lassen das Lackmuspapier unverändert, ausgenommen das Schwefelbaryum, welches das rothe Lackmuspapier bläuet.

Die gepulverten Baryterdesalze, mit verdünntem Alkohol übergossen, theilen der flackernden Weingeistflamme eine charakteristische gelblichgrüne Farbe mit.

Die Baryterde bildet mit den meisten Säuren, wie mit der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Borsäure, Kohlensäure u. s. w., Salze, die im Wasser unlöslich oder schwerlöslich, aber fast alle in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich sind. Die in der Natur vorkommende kohlensaure Baryterde ist jedoch in concentrirter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure fast ganz unlöslich; und erst ein Zusatz von Wasser bringt ein Brausen und eine Auflösung hervor. Die schwefelsaure Baryterde ist hingegen in diesen Säuren unter allen Umständen unlöslich. Nur durch das Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure kann sie gelöst werden; aber durch Zusatz von Wasser wird diese Auflösung sogleich zersetzt und die ganze Menge der schwefelsauren Baryterde abgeschieden, die in verdünnter Schwefelsäure wie in jeder anderen Säure unlöslich ist.— Man erkennt daher in den sauren Auflösungen die Gegenwart der Baryterde dadurch, dass durch hinzugesetzte verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht. Wegen dieser Eigenschaft kann die Baryterde nur mit der Strontianerde, und allenfalls auch mit der Kalkerde und dem Bleioxyd verwechselt werden. Durch das Glühen werden die im Wasser unlöslichen Baryterdesalze nicht zersetzt. — Um in der schwefelsauren Baryterde die Gegenwart der Baryterde zu entdecken, übergiefst man etwas davon im gepulverten Zustande mit Wasser, und erhitzt dies bis zum Kochen, um sich zu überzeugen, dass es darin vollkommen unauflöslich ist; dann kocht man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, filtrirt darauf, und

süfst das Ungelöste aus. Dies übergiefst man mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt das, was sich aufgelöst hat, und versetzt es mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entstehen wird. Wie die schwefelsaure Baryterde sich von der schwefelsauren Strontianerde, die sich beim Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali wie die schwefelsaure Baryterde verhält, unterscheidet, wird weiter unten gezeigt werden.

Vor dem Löthrohre kann man die Baryterdeverbindungen im Allgemeinen besonders dadurch erkennen, dass sie, mit der Spitze der inneren Flamme behandelt, der äufseren Flamme eine gelblich grüne Farbe mittheilen. Chlorbaryum in dem Oehr eines Platindrahtes mit der Spitze der inneren Flamme flüssig erhalten, bewirkt in der äufseren Flamme eine grüne Färbung, die im Anfange nur blassgrün erscheint, später aber intensiv gelblich grün wird. Diese Färbung erfolgt am schönsten, wenn man nur wenig von diesem Salze zur Probe anwendet. Kohlensaure und schwefelsaure Baryterde färben, wenn sie in der Pincette mit der Spitze der inneren Flamme stark erhitzt werden, die äufsere Flamme gelblich grün, jedoch nicht so intensiv wie Chlorbaryum. Durch die Gegenwart von Kalkerde wird die Reaction der Baryterde nicht aufgehoben. (Plattner.)

Die Salze der Baryterde zeigen vor dem Löthrohre, wenn sie auf Platinblech mit Soda im Oxydationsfeuer geschmolzen werden, dieselben Eigenschaften wie die Salze der feuerbeständigen Alkalien; sie schmelzen, sobald die Säure keine Metallsäure ist, die zu einem feuerbeständigen Oxyde reducirt wird, ebenfalls zu einer klaren durchsichtigen Masse, welche bei der Abkühlung unklar wird. Auch bilden die Baryterdesalze, sobald die mit ihnen verbundene Säure keine Metallsäure ist, mit Soda auf Kohle geschmolzen eine flüssige Masse, die sich ausbreitet und in die Kohle geht.

Die Auflösungen der Baryterdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze vorzüglich dadurch, dass in ihnen durch Auflösungen von kohlensaurem Alkali, so wie auch durch verdünnte Schwefelsäure, weifse Niederschläge hervorgebracht werden.

Wenn Baryterdesalze mit organischen Substanzen in Auflösungen enthalten sind, so erhält man selbst in dunkel gefärbten Flüssigkeiten durch verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn man die Auflösung vorher durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure sauer gemacht hat. Um sich nun in diesem Niederschlage von der Gegenwart der Baryterde ganz sicher zu überzeugen, behandelt man ihn auf die Weise, wie es vorher gezeigt worden ist. — Um in breiartigen oder festen organischen Substanzen die Gegenwart der Baryterde zu entdecken, digerirt man sie mit Wasser, das durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist; darauf filtrirt man die Flüssigkeit ab, und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure. Ist hingegen schwefelsaure Baryterde mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, die sich im reinen Wasser nicht auflösen lassen, so ist es am besten, die ganze Masse in einem hessischen Tiegel nach nnd nach vorsichtig zu erhitzen, und dann so stark zu glühen, dass durch die entstandene Kohle die schwefelsaure Baryterde in Schwefelbaryum verwandelt wird, wozu eine starke Rothglühhitze erforderlich ist. Nach dem Erkalten kocht man dann die geglühte Masse mit Wasser aus, zersetzt die filtrirte Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure, und findet dann sehr leicht durch verdünnte Schwefelsäure die Gegenwart der Baryterde. Sind die organischen Substanzen, mit denen die schwefelsaure Baryterde gemengt ist, im Wasser löslich, so trennt man sie durch Wasser von derselben, und prüft diese dann auf die vorhin angegebene Weise.

Die Auflösung eines Baryterdesalzes wird durch nicht flüchtige organische Säuren, wie z. B. durch Weinsteinsäure, nicht getrübt. Setzt man indessen darauf Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so erfolgt ein starker Niederschlag, der aber beim Stehen nach einiger Zeit sehr gering und körnig wird. Wird zu der Auflösung des Baryterdesalzes Weinsteinsäure, und darauf die Auflösung eines kohlensauren Alkali's hinzugefügt, so erhält man eine starke voluminöse Fällung.

VI. Strontium, Sr.

Das Strontium, das in seinem metallischen Zustande nur selten dargestellt ist, ist in seinem äufseren Ansehen und in seinen Eigenschaften dem Baryum ähnlich.

Strontianerde, $\dot{S}r$.

Im reinen Zustande verhält sich die Strontianerde fast eben so wie die Baryterde. Dasselbe gilt auch von dem Hydrat der Strontianerde, nur ist dies im Wasser schwerlöslicher, als das der Baryterde, weshalb auch die Auflösung desselben in Wasser weniger ätzend schmeckt. Im Uebrigen verhalten sich die Auflösungen beider sehr ähnlich.

In den Auflösungen der Strontianerdesalze wird durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Auflösungen schwefelsaurer Salze ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde gebildet, der in verdünnten freien Säuren unauflöslich ist. Selbst kleine Mengen eines Strontianerdesalzes geben mit Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag, der aber dann erst nach einiger Zeit entsteht, besonders wenn in der Auflösung sehr viel von einer freien Säure enthalten ist. Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde trübt die Strontianerdeauflösungen, doch erst, besonders wenn sie nicht concentrirt sind, nach einiger Zeit. Die schwefelsaure Strontianerde ist nicht so unlöslich in Wasser, wie die schwefelsaure Baryterde. Hat man die Auflösung eines Strontianerdesalzes mit Schwefelsäure versetzt, aber nicht vollständig gefällt, so dass noch unzersetztes Strontianerdesalz vorhanden ist, und hat man das Ganze vor dem Filtriren längere Zeit stehen lassen: so wird in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes ein geringer weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde gebildet. Hat man frisch gefällte und ausgesüfste schwefelsaure Strontianerde, oder in der Natur vorkommende schwefelsaure Strontianerde (Coelestin) mit vielem Wasser geschüttelt, und lange mit demselben stehen lassen, so wird in der filtrirten Flüssigkeit, die eine sehr kleine Menge schwefelsaurer Strontianerde aufgelöst enthält, durch die Auflösung eines Baryterdesalzes jedenfalls ein

geringer weifser Niederschlag gebildet. — Der Niederschlag der schwefelsauren Strontianerde, wenn er aus Auflösungen von Chlorstrontium gefällt wird, ist schwer und setzt sich ähnlich wie schwefelsaure Baryterde ab. Ist derselbe aus concentrirten Auflösungen von salpetersaurer Strontianerde niedergeschlagen worden, so ist er so voluminös, dass man oft das Glas, in welchem er entstanden ist, umkehren kann, ohne dass etwas herausfliefst. Aus sehr verdünnten Auflösungen der gedachten Strontianerdesalze gefällt, ist er nicht voluminös. Der voluminöse Niederschlag der schwefelsauren Strontianerde verliert seine breiartige Beschaffenheit, und wird schwer durch längeres Stehen; es geschieht dies schneller, wenn die Auflösungen nicht zu stark concentrirt gewesen sind. Auch durch das Kochen wird er schwer.

Eine Auflösung von einfach-chromsaurem Kali trübt zwar die Auflösung eines Strontianerdesalzes nicht sogleich, setzt aber nach längerer Zeit einen krystallinischen gelben Niederschlag von chromsaurer Strontianerde ab, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist. Eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali bringt in den Auflösungen der Strontianerdesalze keine Fällung hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in Auflösungen von Strontianerdesalzen, selbst nach langer Zeit, keine Fällung, auch nicht durch das Erwärmen der Flüssigkeit.

Auch Ueberchlorsäure erzeugt darin keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kalihydrat, von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali, von Cyankalium, von kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron verhalten sich gegen die Auflösungen der Strontianerdesalze ähnlich, wie gegen die der Baryterdesalze. — Der Niederschlag der kohlensauren Strontianerde ist im Anfange voluminös, wird aber durch Stehen schwer, und nimmt dann ein kleines Volumen ein.

Auch Ammoniak verhält sich gegen die Auflösungen der Strontianerdesalze ähnlich wie gegen Baryterdeauflösungen. Es entsteht keine Trübung und Opalisirung, wenn das Ammoniak vollkommen frei von Kohlensäure war. Durch Erwärmen erscheint indessen eine sehr geringe Fällung von Strontianerdehydrat, geringer noch als unter ähnlichen Umständen bei den Auflösungen der Baryterdesalze. Bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen erfolgt dieselbe indessen nicht. An der Luft bildet sich kohlensaure Strontianerde.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali trübt die neutrale Auflösung eines Strontianerdesalzes, wenn sie sehr verdünnt ist, zwar nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, und weit schneller, als die gleich verdünnte eines Baryterdesalzes. Durch einen Zusatz von Ammoniak wird dieser Niederschlag von oxalsaurer Strontianerde sehr bedeutend vermehrt. Wenn die Strontianerdeauflösung so verdünnt ist, dass durch Oxalsäure im ersten Augenblick kein Niederschlag gebildet wird, so entsteht er sogleich, wenn Ammoniak hinzugefügt wird. — Eine concentrirte Auflösung von oxalsaurer Baryterde bringt in concentrirten Strontianerdeauflösungen einen Niederschlag von oxalsaurer Strontianerde sogleich, in verdünnten erst nach einiger Zeit hervor.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammoniak erzeugt in nicht zu concentrirten Auflösungen von neutralen Strontianerdesalzen keinen Niederschlag; in concentrirteren erfolgt ein Niederschlag von bernsteinsaurer Strontianerde, aber nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit. In Säuren ist dieser Niederschlag auflöslich. Man kann hierdurch Auflösungen von Strontianerde von denen der Baryterde unterscheiden.

Eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von jodsaurem Natron bringt nur in concentrirten Strontianerdesalzauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von jodsaurer Strontianerde hervor; in verdünnteren erst nach einiger Zeit.

Barytwasser kann Strontianerdehydrat aus concentrirten Auflösungen der Strontianerdesalze fällen. Es setzt sich dasselbe gewöhnlich erst nach einiger Zeit ab.

Kohlensaure Baryterde fällt die Strontianerde nicht aus den Auflösungen ihrer Salze.

Schwefelammonium erzeugt in Strontianerdesalzauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in den Auflösungen der Strontianerdesalze, selbst wenn dieselben concentrirt sind, keine Fällung, und in den concentrirtesten eine aufserordentlich unbedeutende Trübung, und diese erst nach längerer Zeit. Auch bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen entsteht kein Niederschlag. Dieses Verhalten unterscheidet die Auflösungen der Strontianerdesalze sehr von denen der Salze der Baryt-, Kalk- und Talkerde.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt in den Auflösungen der Strontianerdesalze keinen Niederschlag.

Von den in Wasser auflöslichen Salzen der Strontianerde ist Chlorstrontium in Chlorwassertoffsäure schwerlöslicher, als in Wasser, und es entsteht daher in der sehr concentrirten Auflösung jener Salze durch Chlorwasserstoffsäure eine Fällung, die in vielem Wasser sich auflöst. Salpetersaure Strontianerde giebt mit Salpetersäure sogleich keine Fällung; nach sehr langer Zeit krystallisiren indessen einige Krystalle des Salzes heraus.

Die auflöslichen Salze der Strontianerde verhalten sich beim Glühen wie die auflöslichen Salze der Baryterde. — Auch gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen derselben gleich.

Löst man die Salze der Strontianerde in wässerigem Alkohol auf, oder übergiefst man sie, wenn sie unlöslich darin sind, im gepulverten Zustande mit verdünntem Alkohol, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, mit einer carminrothen Flamme. Die Färbung der Flamme ist vorzüglich dann sehr deutlich, wenn das Ganze umgerührt wird, oder wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist, besonders aber, wenn man die alkoholische Flüssigkeit kocht. Hierdurch kann man die Salze der Strontianerde besonders gut von denen der Baryterde unterscheiden. — Ein Zusatz eines Baryterdesalzes zum Strontianerdesalze bewirkt, dass die Flamme des Weingeistes zwar roth bleibt, die rothe Farbe ist dann aber von anderer Art, und der ähnlich, welche der Weingeistflamme durch Kalkerdesalze mitgetheilt wird. Ein Zusatz eines Natronsalzes verändert die Farbe der Weingeistflamme ebenfalls, und eine ziemlich bedeutende Menge desselben zerstört sie ganz und bringt eine gelbe Färbung hervor.

Die Strontianerde bildet in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit den meisten von den Säuren, mit welchen die Baryterde solche Salze bildet. Diese sind ebenfalls in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich, ausgenommen die schwefelsaure Strontianerde, welche sich darin nicht auflöst; es wird daher in sauren Auflösungen die Gegenwart der Strontianerde durch verdünnte Schwefelsäure entdeckt. Um die schwefelsaure Strontianerde von der schwefelsauren Baryterde, mit welcher sie viele Aehnlichkeit hat, zu unterscheiden, zerlegt man sie durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, auf die Weise, wie

dies S. 29, bei der schwefelsauren Baryterde gezeigt worden ist, und behandelt den beim Kochen ungelöst gebliebenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure; man verdünnt die saure Flüssigkeit durch Wasser, filtrirt sie, und setzt dann Kieselfluorwasserstoffsäure zu derselben, wodurch selbst beim Erwärmen kein Niederschlag entsteht, wenn die untersuchte Verbindung aus schwefelsaurer Strontianerde bestand. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung zur Trockniss abdampfen, und den Rückstand mit Alkohol übergiefsen, um durch die carminrothe Färbung der Flamme sich von der Gegenwart der Strontianerde zu überzeugen.

Vor dem Löthrohre kann man die Strontianerdeverbindungen im Allgemeinen besonders dadurch erkennen, dass sie, mit der Spitze der inneren Flamme behandelt, der äufseren Flamme eine carminrothe Farbe mittheilen. Chlorstrontium auf Platindraht in der inneren Flamme geschmolzen, bringt sogleich eine rothe Färbung in der äufseren Flamme hervor. Diese Färbung ist indessen lange nicht so intensiv, wie beim Chlorlithium. Man muss nur kleine Mengen der Salze anwenden, um die Färbung gut zu bemerken. Kohlensaure Strontianerde (Strontianit) und schwefelsaure Strontianerde (Coelestin), wenn sie in der Pincette der Spitze der inneren Flamme ausgesetzt werden, färben die äufsere Flamme anfangs schwach gelblich, später carminroth; dabei leuchtet der Strontianit äufserst stark. Die Gegenwart von Baryterde hebt die Reaction der Strontianerde auf.

Die Salze der Strontianerde zeigen vor dem Löthrohre, wenn sie mit Soda geschmolzen werden, dieselben Eigenschaften, wie die der Baryterde und die der feuerbeständigen Alkalien. (S. 30.)

Die Strontianerde unterscheidet sich in den Auflösungen ihrer Salze von den Auflösungen der alkalischen Salze eben so, wie die Baryterde. Von dieser unterscheidet sie sich besonders durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, und dadurch, dass die Salze der Baryterde, mit Alkohol übergossen, der Flamme desselben durchaus keine rothe Farbe mittheilen.

Ist Strontianerde mit organischen Substanzen gemengt, so kann man die Gegenwart derselben auf dieselbe Weise

finden, wie die der Baryterde, wenn diese mit organischen Substanzen zusammen vorkommt.

Die Auflösung eines Strontianerdesalzes wird durch Weinsteinsäure nicht getrübt. Setzt man darauf Ammoniak hinzu, so entsteht im Anfange fast kein Niederschlag; nach einiger Zeit setzt sich aber weinsteinsaure Strontianerde ab. Wird zu der Auflösung eines Strontianerdesalzes Weinsteinsäure, und darauf die Auflösung eines kohlensauren Alkali's hinzugefügt, so erhält man einen starken voluminösen Niederschlag.

VII. Calcium, Ca.

Das Calcium, das in seinem metallischen Zustande nur selten dargestellt worden ist, ist silberweifs und fest. Es oxydirt sich schnell an der feuchten Luft. Bei gewöhnlicher Temperatur geschieht dies ohne Feuererscheinung, doch zeigt sich diese, wenn man es erhitzt. Auch schon durch Wasser wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas oxydirt, und Kalkwasser dadurch gebildet.

Kalkerde, $\dot{C}a$.

Im reinen Zustande ist die Kalkerde weifs und leicht zerreiblich. Wird sie mit etwas Wasser übergossen, so erhitzt sie sich stark und zerfällt zu einem weifsen Pulver, dessen Volumen das der angewandten Kalkerde sehr übertrifft. Setzt man zu dem entstandenen Kalkerdehydrat noch mehr Wasser, so bildet es ein milchartiges Gemenge; es ist eine äufserst bedeutende Menge Wasser nothwendig, um eine geringe Menge von Kalkerdehydrat aufzulösen. Diese Auflösung (Kalkwasser) schmeckt schwach ätzend und färbt rothes Lackmuspapier blau; sie zieht aus der Luft Kohlensäure an, und bekommt auf der Oberfläche eine Haut von unlöslicher kohlensaurer Kalkerde, die nach längerer Zeit zu Boden fällt, aber sich immer auf's Neue bildet, bis endlich alle Kalkerde als kohlensaure Kalkerde vollständig aus der Auflösung gefällt worden ist. — Sowohl die reine Kalkerde als das Hydrat derselben schmilzt nicht. Letzteres verlirt durch's Erhitzen das Wasser vollständig.

In verdünnten Auflösungen der Kalkerdesalze wird durch

verdünnte Schwefelsäure oder durch Auflösungen schwefelsaurer Salze kein Niederschlag hervorgebracht. Ist die Auflösung eines Kalkerdesalzes weniger verdünnt, so wird durch Schwefelsäure, wenn auch nicht sogleich, aber doch nach einiger Zeit, eine Fällung von schwefelsaurer Kalkerde bewirkt. In concentrirten Auflösungen der Kalkerdesalze entsteht durch Schwefelsäure sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde, der immer voluminös ist, und der durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht bedeutend aufgelöst wird. Hat man zu der Auflösung eines Kalkerdesalzes nur so viel verdünnte Schwefelsäure gesetzt, dass noch unzersetztes Kalkerdesalz vorhanden ist, und hat man das Ganze vor dem Filtriren längere Zeit stehen lassen, so bilden sich in der filtrirten klaren Auflösung, durch Auflösungen von Strontianerde- oder Baryterdesalzen, Niederschläge von schwefelsaurer Strontianerde oder schwefelsaurer Baryterde. — Durch eine in der Kälte bereitete Auflösung von schwefelsaurem Kali wird in den Auflösungen der neutralen Kalkerdesalze, selbst wenn dieselben sehr concentrirt sind, kein Niederschlag gebildet, wenigstens nicht in den ersten Augenblicken, und bei verdünnten Auflösungen auch nicht nach langem Stehen. Da indessen in Auflösungen der Baryterdesalze sogleich eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali erzeugt wird, so kann man sich einer Auflösung dieses Salzes mit mehr Vortheil zur Unterscheidung der Baryterde von der Kalkerde bedienen, als der verdünnten Schwefelsäure, weil diese nicht immer den nothwendigen Grad der Verdünnung hat. — Unzweideutiger, als durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, können in Auflösungen die Baryterde- und Strontianerdesalze von den Salzen der Kalkerde durch eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde unterschieden werden. Diese kann in den Auflösungen der Kalkerdesalze, so concentrirt sie auch sein mögen, nie eine Fällung hervorbringen, wohl aber in denen der Baryterde- und Strontianerdesalze. In den Auflösungen der letzteren, besonders wenn sie nicht concentrirt sind, entsteht zwar dadurch der Niederschlag von schwefelsaurer Strontianerde nicht sogleich, indessen doch nach einiger Zeit.

Auflösungen von einfach- und doppelt-chromsaurem Kali bringen in den Auflösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag hervor.

Kieselfluorwasserstoffsäure, so wie Ueberchlor-

säure, bewirken in Auflösungen von Kalkerdesalzen keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kalihydrat, von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali, von Cyankalium, von kohlensaurem Ammoniak und von phosphorsaurem Natron, verhalten sich gegen die Auflösungen der Kalkerdesalze ähnlich wie gegen die der Baryterdesalze. (S. 26 u. 27.) Der Niederschlag der kohlensauren Kalkerde ist unmittelbar nach der Fällung sehr voluminös, er sinkt aber beim Stehen von selbst zusammen und nimmt dann ein weit kleineres Volumen ein. Durchs Erhitzen geschieht dies sogleich. In einer Auflösung von Chlorammonium ist die kohlensaure Kalkerde nicht ganz unlöslich.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Kalkerdesalze keine Fällung hervor, selbst nicht wenn sie damit erhitzt werden. Nur wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind, entsteht durchs Erhitzen eine kleine Spur eines Niederschlages. Wird die Auflösung der Luft ausgesetzt, so bildet sich kohlensaure Kalkerde.

Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali erzeugt selbst in sehr verdünnten neutralen Kalkerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, der durch längeres Stehen, und vorzüglich durch Zusatz von Ammoniak zur Sättigung der freien Säure, noch vergröfsert wird. In freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst sich dieser Niederschlag auf; in Essigsäure, selbst in concentrirter, ist er nur wenig löslich. — Setzt man zu der Auflösung eines Baryterde- oder Strontianerdesalzes so viel einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach-oxalsaurem Kali, dass das Baryterde- oder Strontianerdesalz im Ueberschuss vorhanden bleibt, und lässt man das Ganze so lange stehen, bis sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, so wird in der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Auflösung eines Kalkerdesalzes ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde hervorgebracht. Hierdurch kann ein auflösliches Baryterde- oder Strontianerdesalz von einem Kalkerdesalz unterschieden werden. — Setzt man eine Auflösung von oxalsaurer Baryterde zu der eines Kalkerdesalzes, selbst wenn diese sehr verdünnt ist, so entsteht sogleich ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde. Eine Auflösung von oxalsaurer Strontianerde hingegen bringt in den Kalkerdesalzauflösungen keine Fällung hervor.

Eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren Ammo-

niak bringt in neutralen Kalkerdesalzauflösungen keinen Niederschlag hervor. Sind diese sehr concentrirt, so bilden sich nach längerer Zeit Krystalle von bernsteinsaurer Kalkerde.

Eine kalt bereitete concentrirte Auflösung von jodsaurem Natron erzeugt nur in sehr concentrirten Kalkerdésalzauflösungen nach einiger Zeit einen krystallinischen Absatz von jodsaurer Kalkerde; in verdünnteren Auflösungen entsteht keine Fällung.

Barytwasser fällt aus concentrirten Auflösungen der Kalkerdesalze Kalkerdehydrat.

Kohlensaure Baryterde schlägt die Kalkerde aus den Auflösungen ihrer Salze nicht nieder.

Schwefelammonium bewirkt in den Auflösungen der Kalkerdesalze keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt nur in sehr verdünnten Auflösungen der Kalkerdesalze keine Fällung; in mehr concentrirten nach einiger Zeit, und in sehr concentrirten sogleich, doch in beiden Fällen vermehrt sich der Niederschlag beim Stehen. Setzt man indessen zu einer verdünnten Auflösung eines Kalkerdesalzes Chlorammonium, so fällt durch Kaliumeisencyanür die ganze Menge der Kalkerde. Der Niederschlag ist weifs und in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. Er besteht aus einer Doppelverbindung von Kalium- und Calciumeisencyanür.

Durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanid wird in den Auflösungen der Kalkerdesalze kein Niederschlag hervorgebracht.

Die im Wasser auflöslichen Salze der Kalkerde werden in ihren concentrirten Auflösungen durch Chlorwasserstoff- und Salpetersäure nicht gefällt. Sie verhalten sich beim Glühen wie die auflöslichen Salze der Baryterde. Es verliert indessen das Chlorcalcium durch langes Glühen an der Luft etwas Chlor, und es bildet sich in ihm eine sehr geringe Menge von Kalkerde. Auch die schwefelsaure Kalkerde kann durch heftiges Glühen etwas Schwefelsäure verlieren. — Gegen Lackmuspapier verhalten sich die Auflösungen derselben wie die der Baryterde.

Uebergiefst man die auflöslichen Kalkerdesalze mit Alkohol und zündet diesen an, so hat die Flamme desselben eine rothe Farbe, die einige Aehnlichkeit mit der hat, welche Strontianerdesalze der Alkoholflamme ertheilen. Sie hat indessen einen Stich ins Gelbe, und hat Aehnlichkeit mit der Farbe der alko-

holischen Auflösungen der Strontianerdesalze, wenn dieselben eine sehr kleine Menge eines Natronsalzes enthalten. Man kann hierdurch daher Kalkerdesalze nicht von Strontianerdesalzen, wohl aber von Baryterdesalzen unterscheiden.

Dieselben Säuren, mit welchen Baryterde und Strontianerde in Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden, geben auch mit der Kalkerde solche Verbindungen. Diese sind gleichfalls in freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auflöslich; doch macht die schwefelsaure Kalkerde eine Ausnahme, da diese ein wenig löslich darin ist. In den sauren, nicht zu stark verdünnten Auflösungen der Kalkerdesalze kann die Gegenwart der Kalkerde durch Schwefelsäure erkannt werden, da durch diese, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, ein Niederschlag gebildet wird, und zwar am besten dann, wenn man die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, weil selbst im wasserhaltigen Weingeist die schwefelsaure Kalkerde nicht löslich ist. Um die gefällte schwefelsaure Kalkerde von der gefällten schwefelsauren Baryterde und Strontianerde zu unterscheiden, verfährt man auf folgende Weise: Man wäscht den Niederschlag aus, und kocht ihn dann mit vielem Wasser. Darauf filtrirt man, und theilt die filtrirte Auflösung in zwei Theile; zu dem einen Theile derselben setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und zu dem anderen eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fällen ein weifser Niederschlag, und ist der erstere in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich, so ist die Base in dem schwefelsauren Salze Kalkerde.

Durch das Löthrohr lässt sich nur in einigen wenigen Kalkerdesalzen die Gegenwart der Kalkerde deutlich, und zwar auf eine ähnliche Weise wie die Strontianerde in den Strontianerdesalzen entdecken. Chlorcalcium auf Platindraht behandelt färbt die äufsere Flamme roth, jedoch nicht so intensiv als Chlorstrontium. Kalkspath in der Pincette mit Platinspitzen gehalten bringt anfangs eine schwach gelbliche Färbung in der äufseren Flamme hervor, später aber, wenn die Kohlensäure entfernt ist, tritt eine rothe Färbung ein, die jedoch nicht ganz so intensiv ist, wie bei der kohlensauren Strontianerde. Bitterspath und Mergel bringen keine rothe Färbung hervor. Dabei leuchtet der Kalkspath mit einem äufserst hellen Licht, aber nicht so stark wie Strontianit. Flussspath leuchtet zuerst schwach grünlich, dann färbt er, wenn er schmilzt, die äufsere Flamme eben so roth wie reiner Kalkspath. Gyps und Anhydrit bewirken anfangs nur eine

schwach gelbliche Färbung, später aber eine wenig intensiv rothe. Phosphorsaure und borsaure Kalkerde zeigen keine rothe, sondern eine grüne Färbung. Von den Silicaten der Kalkerde bringt nur der Tafelspath eine dem Kalk angehörige schwach rothe Färbung in der äufseren Flamme hervor.

Die Salze der Kalkerde schmelzen vor dem Löthrohre auf Platinblech mit Soda nicht, wie die der Baryt- und Strontianerde, zu einer klaren und durchsichtigen Masse. Hierdurch kann man selbst eine geringe Menge von Kalkerde in Baryt- und Strontianerdesalzen auffinden. Schmelzt man z. B. schwefelsaure Baryt- oder Strontianerde mit dem doppelten Volum von Soda auf Platinblech in der Oxydationsflamme, so bleibt die Kalkerde, wenn diese in jenen Salzen zugegen ist, auf dem Platinblech in einzelnen Theilen als unschmelzbare Substanz vertheilt zurück, während die anderen Salze sich zu einer klaren, flüssigen, völlig durchsichtigen Masse über den Kalkerdetheilchen vereinigen. Aehnlich verhält sich die schwefelsaure Kalkerde auf Kohle. Nachdem die schwefelsaure Baryt- oder Strontianerde mit der Soda in die Kohle gedrungen ist, und sich Schwefelnatrium gebildet hat, werden bei fortdauerndem Blasen die auf der Kohle zurückbleibenden Kalktheilchen leuchtend, und können ganz deutlich gesehen werden. (Plattner). — Die schwefelsaure Kalkerde schmilzt mit Flufsspath auf Kohle durch die Löthrohrflamme zu einer Perle, welche durch die Abkühlung emailweifs wird.

Die Auflösungen der Kalkerdesalze unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze eben so wie die Auflösungen der Baryterdesalze. Von der Baryterde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure oder gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde, und von der Strontianerde durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde.

Wenn die Auflösung eines Kalkerdesalzes mit organischen Substanzen gemengt, und dadurch ganz dunkel gefärbt ist, so versetzt man sie, um die Gegenwart der Kalkerde darin zu entdecken, mit einer Auflösung von dem im Handel vorkommenden zweifach-oxalsauren Kali, und thut noch etwas Ammoniak hinzu; vorher muss aber die Auflösung, wenn sie

sauer ist, durch Ammoniak, oder, wenn sie stark alkalisch ist, durch Chlorwasserstoffsäure neutral gemacht werden. Es wird dann oxalsaure Kalkerde gefällt, die oft stark gefärbt sein kann. Man lässt diese trocknen und glüht sie, wodurch sie in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird. Darauf löst man diese in Chlorwasserstoffsäure auf, und in der Auflösung kann man sich nun durch Reagentien sicher von der Gegenwart der Kalkerde überzeugen. — Ist Kalkerde oder ein Kalkerdesalz mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, so ist es am besten, die Masse mit Wasser zu behandeln, welches durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist. In der filtrirten Flüssigkeit findet man die Gegenwart der Kalkerde auf die eben angegebene Weise. — Wenn hingegen schwefelsaure Kalkerde mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt ist, die sich in reinem Wasser nicht auflösen lassen, so behandelt man die Masse auf ähnliche Weise, wie es S. 31 bei der schwefelsauren Baryterde unter denselben Umständen gezeigt ist. Die geglühte Masse wird aber nicht erst mit Wasser ausgekocht, sondern unmittelbar mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt.— Die Auflösung eines Kalkerdesalzes wird durch Weinsteinsäure nicht getrübt, wohl aber setzt sich durch Ammoniak ein voluminöser Niederschlag von weinsteinsaurer Kalkerde ab. Wird zu der Auflösung des Kalkerdesalzes Weinsteinsäure und darauf die Auflösung eines kohlensauren Alkali's hinzugefügt, so erhält man einen starken voluminösen Niederschlag.

VIII. Magnesium, Mg.

Das Magnesium ist silberweifs, glänzend, hart und dehnbar, so dafs es sich unter dem Hammer ausplatten lässt. Es schmilzt bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt des Silbers nicht übersteigt. Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert es sich nicht an der Luft, wenn diese trocken ist; in feuchter Luft verliert es seinen Metallglanz. Durch reines Wasser wird das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt. Das Magnesium verbrennt in der atmosphärischen Luft oder in Sauerstoffgas bei einer Temperatur, bei welcher das Glas weich wird, mit dem lebhaftesten Glanze und verwandelt sich in Talkerde.

Von verdünnten Säuren wird das Magnesium in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Salpetersäure löst es unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas, concentrirte Schwefelsäure unter Entwicklung von schweflichter Säure auf. Die Auflösungen in Säuren enthalten Talkerde.

Talkerde, $\dot{M}g$.

Im reinen Zustande ist die Talkerde ein weifses Pulver, welches sich in Wasser sehr wenig auflöst und unschmelzbar ist. Wird es auf rothes Lackmuspapier gelegt und befeuchtet, so bläut es dasselbe. Mit etwas Wasser gemengt, erhitzt es sich nicht. Es löst sich leicht in Säuren, auch in verdünnter Schwefelsäure und selbst nach starkem Glühen auf. Nur wenn die Talkerde der stärksten Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, löst sie sich in Säuren äufserst langsam auf.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt in den concentrirten Auflösungen der Talkerdesalze keinen Niederschlag.

Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure ebenfalls nicht.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der neutralen Talkerdesalze einen voluminösen flockigen Niederschlag von Talkerdehydrat hervor, der durch Verdünnung mit Wasser nicht verschwindet. Hat man vorher die Talkerdeauflösung mit einer Auflösung von Chlorammonium oder einem anderen ammoniakalischen Salze vermischt, und darauf Kalihydrat hinzugesetzt, so ist der Niederschlag weit unbedeutender und bei einer grofsen Menge derselben entsteht in der Kälte gar kein Niederschlag. Eben so verschwindet der Niederschlag, wenn man eine Talkerdeauflösung mit Kalihydrat versetzt, und dann eine Auflösung von Chlorammonium hinzufügt. Wird darauf aber das Ganze gekocht, so entsteht der Niederschlag von Talkerdehydrat immer, wenn Kalihydrat im Ueberschuss vorhanden ist.

Ammoniak bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen Niederschlag von Talkerdehydrat hervor. Die Fällung ist nur unvollständig und verschwindet durch eine hinzugefügte Auflösung von Chlorammonium oder von einem anderen ammoniakalischen Salze gänzlich. Setzt man zu einer neutralen Talkerdeauflösung eine Auflösung von Chlorammonium und fügt darauf Ammoniak hinzu, so entsteht kein Niederschlag, wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorammoniums nicht zu gering gewesen ist.

Ist die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthält sie eine freie Säure, so wird durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak ebenfalls keine Fällung bewirkt, wenn die Menge der freien Säure nicht zu gering gewesen ist.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt in neutralen Talkerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde hervor, der vollständig verschwindet, wenn eine Auflösung von Chlorammonium hinzugefügt wird. Der Niederschlag entsteht nicht, wenn die Talkerdeauflösung vor dem Hinzufügen des kohlensauren Kali's mit einer Auflösung von Chlorammonium vermischt worden ist. Wird indessen in beiden Fällen die Auflösung gekocht, und ist die Menge des hinzugefügten kohlensauren Alkali's nicht zu gering, so entsteht ein voluminöser Niederschlag. Enthält eine Auflösung eines Talkerdesalzes viel freie Säure, und ist die Auflösung nicht zu concentrirt, so entsteht durch kohlensaures Kali kein Niederschlag; durch Kochen wird dann jedoch eine Fällung von basisch kohlensaurer Talkerde erhalten. — Wird sehr wenig von einer Talkerdeauflösung zu einer grofsen Menge einer Auflösung von kohlensaurem Kali gesetzt, so bleibt die Auflösung klar; sie trübt sich aber, wenn sie gekocht wird, und beim Erkalten wird sie von Neuem klar. Der Versuch kann oft mit gleichem Erfolge wiederholt werden, doch wird bisweilen bei einem gewissen Zusatz der Talkerdeauflösung die Auflösung beim Erkalten nicht vollständig klar. Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich in dieser Hinsicht wie eine von kohlensaurem Kali; aber bei Anwendung von Kalihydrat wird diese Erscheinung nicht wahrgenommen.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt selbst in concentrirten neutralen Auflösungen von Talkerdesalzen keinen Niederschlag. Wird hingegen das Ganze gekocht, oder selbst nur schwach erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure ein Niederschlag von basisch kohlensaurer Talkerde.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in Talkerdeauflösungen einen Niederschlag hervor. Kleine Mengen von Talkerde werden von Cyankalium in der Kälte nicht gefällt, wohl aber beim Kochen; durchs Erkalten kann sich der Niederschlag auflösen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Wird aber das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von basisch

kohlensaurer Talkerde, der verschwindet, wenn eine Auflösung von Chlorammonium hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron erzeugt in concentrirten neutralen Talkerdeauflösungen einen Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde; hingegen in ziemlich verdünnten Auflösungen in der Kälte nicht. Wird aber dann das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurer Talkerde, der beim Erkalten nicht wieder verschwindet. Hat man eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einer neutralen Talkerdeauflösung vermischt, und ist diese Mischung so verdünnt, dass in der Kälte keine Fällung entsteht, so erhält man sogleich, wenn Ammoniak oder auch kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird, einen Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Die Gegenwart selbst von bedeutenden Mengen von Chlorammonium oder von anderen ammoniakalischen Salzen sind ganz ohne Einfluss auf diesen Niederschlag. Sind die Auflösungen der Talkerde sehr sauer und sehr verdünnt, so fällt, nach Uebersättigung mit Ammoniak und Zusatz von phosphorsaurer Natronauflösung, die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde nicht sogleich. Man beschleunigt die Fällung, wenn man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe stark umrührt. Da wo der Glasstab die Wände des Glases gerieben hat, setzt sich das unlösliche Salz als krystallinisches Mehl zuerst ab.

Auflösungen von Oxalsäure und zweifach-oxalsaurem Kali bilden in neutralen Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag. Ist die Menge der hinzugesetzten Auflösung von Oxalsäure oder von oxalsaurem Salze nicht sehr bedeutend, so entsteht durch ein Uebermaafs hinzugesetzten Ammoniaks ein Niederschlag von oxalsaurer Talkerde selbst dann, wenn die Auflösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden war. Hat man aber zu der Talkerdeauflösung eine grofse Menge einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach-oxalsaurem Kali hinzugefügt, oder war die Auflösung des Talkerdesalzes nicht neutral, sondern enthielt sie eine freie Säure, so bringt Ammoniak, im Uebermaafs hinzugefügt, selbst in sehr concentrirten Auflösungen, keine Trübung hervor, weil dann so viel von einem Ammoniaksalze entsteht, dass durch dessen Gegenwart die Fällung der Talkerde verhindert wird. — Eine Auflösung von neutralem oxalsauren Kali erzeugt in neutralen Talkerdeauflösungen zwar nicht sogleich eine Fällung von oxalsaurer Talkerde, jedoch nach einiger Zeit.

Barytwasser fällt die Talkerde als Hydrat aus den Auflösungen ihrer Salze als einen voluminösen Niederschlag.

Kohlensaure Baryterde schlägt die Talkerde aus den Auflösungen ihrer Salze nicht nieder.

Schwefelammonium bringt in Talkerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor, wenn sie nicht aufserordentlich concentrirt sind. Entsteht in neutralen Talkerdeauflösungen durch dieses Reagens ein Niederschlag, so enthält das Schwefelammonium gewöhnlich sehr viel freies Ammoniak, durch welches ein Niederschlag von Talkerdehydrat gefällt wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in den Auflösungen der Talkerdesalze nach einiger Zeit einen starken weifsen Niederschlag von einer Doppelverbindung von Kalium- und Magnesiumeisencyanür. In einer verdünnten Auflösung entsteht keine Fällung, wohl aber durch Zusatz von Chlorammonium.

Kaliumeisencyanidauflösung bringt keine Fällung in Talkerdesalzen hervor.

Von den in Wasser leicht auflöslichen Talkerdesalzen kann beim Zutritt der Luft nur schwefelsaure Talkerde, ohne eine Zersetzung zu erleiden, geglüht werden, doch auch diese kann bei sehr starker Hitze etwas Schwefelsäure verlieren. — Die Auflösungen der neutralen Salze der Talkerde lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Talkerde bildet mit sehr vielen Säuren Salze, die in Wasser unlöslich oder schwerlöslich sind, z. B. mit der Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure, Borsäure. Diese Salze sind alle in Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure löslich. Einige saure Salze derselben lösen sich, wenn sie geglüht worden sind, nur dann darin auf, wenn man sie vorher mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt; von dieser Art ist z. B. die saure phosphorsaure Talkerde. Um in den sauren Auflösungen der Talkerdesalze die Gegenwart der Talkerde zu finden, muss man diese mit einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat, oft ziemlich lange, kochen; es wird dann die Talkerde als Hydrat gefällt, oft indessen nicht rein, während sich die Säure, die mit ihr verbunden war, so wie die, welche zum Auflösen genommen wurde, mit dem Kali verbindet und in der Auflösung bleibt. Die gefällte und ausgesüfste Talkerde wird durch das Löthrohr geprüft, oder in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure, aufgelöst, um in dieser Auflösung als Talkerde erkannt zu werden.

Die Salze der Talkerde kann man auch dadurch erkennen, dass man eine kleine Probe davon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs glüht, sie sodann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und wiederum stark durch die Löthrohrflamme erhitzt; es bekommt dann die Probe da, wo sie mit salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet worden ist, eine blassrothe Farbe, was bei Körpern, die keine Talkerde enthalten, nicht der Fall ist. Reine Talkerde oder kohlensaure Talkerde giebt ebenfalls, wenn sie zu einem Brei gemengt, und dieser auf Kohle ausgebreitet und mit dem Löthrohr geglüht worden ist, mit Kobaltauflösung eine rothe Farbe. — Die Gegenwart von Metalloxyden, Alkalien und Erden lässt die Reaction der Kobaltauflösung nicht zu; Kieselsäure hingegen verhindert dieselbe nicht. (Berzelius).

Die Talkerdesalze bringen, wenn sie rein sind, keine Färbung in der äufseren Flamme des Löthrohres hervor, wenn nicht die Säuren, die sie enthalten, diese Wirkung haben.

Die Auflösungen der neutralen Salze der Talkerde unterscheiden sich von denen der alkalischen Salze dadurch, dass in jenen durch Ammoniak und durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali weifse Niederschläge entstehen; von den Auflösungen der Baryterde-, Strontianerde- und Kalkerdesalze aber dadurch, dass in diesen Ammoniak keinen Niederschlag hervorbringt.

Die sauren Auflösungen der Talkerde unterscheiden sich von denen der Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dadurch, dafs in ihnen, wenn sie mit Ammoniak übersättigt worden sind, durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron ein weifser Niederschlag erzeugt wird, von den Auflösungen der Lithionsalze dadurch, dass in ihnen durch einen Ueberschuss von Kali, vorzüglich wenn das Ganze gekocht wird, ein Niederschlag entsteht; von den Auflösungen der Baryterde- und Strontianerdesalze dadurch, dass verdünnte Schwefelsäure in ihnen keinen Niederschlag hervorbringt, und von den Auflösungen der Kalkerdesalze durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Oxalsäure.

Durch die Fällung der Talkerde vermittelst des phosphorsauren Natrons mit einem Zusatz von Ammoniak kann dieselbe zwar sehr gut erkannt, aber nicht von der Baryt-, Strontian-,

und Kalkerde unterschieden werden, weil diese ebenfalls sich durch jene Reagentien ausscheiden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen kann oft die Fällung der Talkerde durch Alkalien aus ihren Auflösungen, wenigstens zum Theil verhindern; indessen auch bei Anwesenheit kleiner Mengen von Talkerde und grofser Mengen von organischen Substanzen wird erstere aus den Auflösungen durch phosphorsaures Natron und einen Zusatz von Ammoniak gefällt. — Wird zu der Auflösung eines neutralen Talkerdesalzes, z. B. zu der der schwefelsauren Talkerde, Weinsteinsäure gesetzt, und darauf Ammoniak, so bleibt im Anfange die Auflösung klar, nach einer Weile indessen fängt die weinsteinsaure Talkerde an sich niederzuschlagen, und es bildet sich eine starke Fällung, obgleich die Talkerde nicht ganz vollständig ausgeschieden wird. Wird aber zu der Auflösung des Talkerdesalzes Chlorammonium gesetzt, und darauf Weinsteinsäure und Ammoniak, so bleibt auch nach langer Zeit die Auflösung vollständig klar, und es setzt sich selbst nach mehreren Tagen keine weinsteinsaure Talkerde ab; aber eine Auflösung von phosphorsaurem Natron fällt aus einer solchen Auflösung den ganzen Gehalt der Talkerde als basisch phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. — Setzt man zu der Auflösung eines neutralen Talkerdesalzes Weinsteinsäure und darauf die Auflösung eines kohlensauren Alkali's oder auch die von kohlensaurem Ammoniak, so erfolgt keine Fällung, und selbst nach langer Zeit bleibt die Auflösung klar. Eine hinzugefügte Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt aber sogleich einen Niederschlag hervor, und fällt die Talkerde gänzlich, besonders leicht in der Auflösung, welche kohlensaures Ammoniak enthält. Auch wenn zu der klaren Auflösung statt des phosphorsauren Natrons Ammoniak gesetzt wird, erfolgt nach einiger Zeit ein starker Niederschlag.

IX. Aluminium, Al.

Das Aluminium ähnelt im pulverförmigen Zustande dem Platin, und nimmt unter dem Polirstahle leicht einen vollkomm-

nen, zinnweifsen Metallglanz an. In geschmolzenen blanken Kügelchen hat es ungefähr die Farbe und den Glanz des Zinnes. An der Luft verändert es sich nicht. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft bis zum Glühen, so entzündet es sich und verbrennt mit starkem Glanze zu harter und weifser Thonerde. Vom Wasser wird das Aluminium bei der gewöhnlichen Temperatur nicht oxydirt; in der Siedhitze oxydirt es sich darin langsam und unter schwacher Wasserstoffgasentwicklung. Bei der gewöhnlichen Temperatur widersteht es der Einwirkung der concentrirten Salpetersäure und Schwefelsäure; erwärmt man es aber nur etwas damit, so löst es sich mit Heftigkeit auf. Von verdünnten Säuren wird das Aluminium schnell und unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst. Auch in einer verdünnten Kalilösung löst es sich unter lebhafter Wasserzersetzung vollständig auf. In Ammoniak geschieht dies weniger rasch, und die meiste Thonerde bleibt in der Form des angewandten Metalls ungelöst und durchsichtig zurück. Aus Auflösungen von neutralen Bleioxyd- oder Silberoxydsalzen reducirt das Aluminium kein Metall, auch wenn sie sauer gemacht worden sind; wohl aber wird in Auflösungen von Bleioxyd oder Zinnoxydul in Kali, und in ammoniakalischen Silberoxydauflösungen eine Reduction der Metalle durch Aluminium bewirkt. Aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd fällt das Aluminium Kupfer. (Wöhler).

Thonerde, $\dddot{A}l$.

Die Thonerde ist als Hydrat weifs, oft aber auch, wenn sie durch gelindes Trocknen erhalten worden ist, schwach gelblich und hornartig. Im Wasser ist sie unlöslich, in Säuren löst sie sich aber leicht auf, wenn sie nicht vorher geglüht worden ist. Durch's Glühen wird sie indessen schwerlöslich, und in manchen Säuren beinahe unlöslich. Man kann sie dann durch Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, die mit sehr wenigem Wasser verdünnt worden ist, und noch leichter durch Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt worden ist, auflösen. Ist die Thonerde aber von der Beschaffenheit, dass sie auch der Auflösung in erhitzter concentrirter Schwefelsäure widersteht, so wird sie gelöst, wenn man sie im fein zerriebenen Zustande mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt.

In den Auflösungen der Thonerdesalze wird durch keine

freie Säure, auch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure, eine Fällung bewirkt.

Eine Auflösung von Kalihydrat erzeugt in den neutralen Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat, der sich aber vollkommen auflöst, wenn das Kali im Uebermaafs hinzugesetzt wird. Durch Kochen wird aus einer solchen Auflösung die Thonerde nicht gefällt, aber jede Säure, in geringer Menge hinzugefügt, bringt in dieser Auflösung einen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der sich aber auflöst, wenn die Säure in gröfserer Menge hinzugesetzt wird. — Auch durch eine Auflösung von Chlorammonium oder von anderen ammoniakalischen Salzen wird in der alkalischen Auflösung der Thonerde eine Fällung von Thonerdehydrat bewirkt, die im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat hervor, der in überschüssig hinzugesetztem Ammoniak nicht ganz unlöslich ist. In einer sehr bedeutenden Menge von Ammoniak kann eine kleine Menge von Thonerde ganz aufgelöst werden. Durch längeres Kochen und durch Verjagung von Ammoniak kann die Thonerde aus einer solchen Auflösung gefällt werden. Je mehr fremde Salze in der Auflösung enthalten sind, desto weniger kann von der Thonerde in Ammoniak aufgelöst werden. — Die Gegenwart von Chlorammonium hindert die Entstehung des Niederschlages durchaus nicht, so wie auch die durch die folgenden Reagentien bewirkten Niederschläge dadurch nicht gehindert werden, durch welche Eigenschaft die Thonerdesalze sich wesentlich von den Salzen der Talkerde unterscheiden.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron in sehr geringer Menge zu den Auflösungen der Thonerde gesetzt, bewirkt in ihnen einen Niederschlag, der indessen beim Umrühren verschwindet und sich auflöst. Eine gröfsere Menge des Reagens bringt eine voluminöse Fällung von Thonerdehydrat hervor, die im überschüssig hinzugesetzten Fällungsmittel fast unlöslich ist. War die Auflösung concentrirt, so findet auch bei neutralen Thonerdeauflösungen ein Brausen statt, welches durch das entweichende Kohlensäuregas entsteht. War indessen der Ueberschuss des hinzugesetzten kohlensauren Alkali's bedeutend, so kann wegen Bildung von zweifach-kohlensaurem Alkali kein Brausen bemerkt werden. Durch einen sehr bedeutenden Ueberschuss des kohlensauren Alkali's wird etwas

Thonerde gelöst, die aber durch ammoniakalische Salze wieder gefällt werden kann.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali wirkt ähnlich, nur ist das Brausen vom entweichenden Kohlensäuregas noch stärker. Auch in einem sehr bedeutenden Ueberschuss des Reagens ist die Thonerde unlöslich.

Eine Auflösung von Cyankalium fällt aus neutralen Thonerdeauflösungen Thonerdehydrat, das in einem Ueberschuss von Cyankalium unlöslich ist. Durchs Kochen kann eine geringe Menge gelöst werden.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt eben so. Die Fällung ist im Ueberschuss des Fällungsmittels, auch wenn fremde Salze nicht zugegen sind, fast unlöslich.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron erzeugt in neutralen Thonerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde, der, wie die übrigen Niederschläge, im Aeufseren dem Thonerdehydrat ähnlich und in Säuren und in einer Auflösung von Kalihydrat auflöslich ist. In diesen Auflösungen werden durch die Reagentien Niederschläge erzeugt, welche ganz das Aussehn des Thonerdehydrats haben, aber aus phosphorsaurer Thonerde bestehen. Auch Chlorammoniumauflösung bewirkt in der Auflösung der phosphorsauren Thonerde in Kali einen Niederschlag von phosphorsaurer Thonerde.

Auflösungen von Oxalsäure und von neutralen oxalsauren Salzen bewirken in neutralen Thonerdeauflösungen keine Fällung.

Setzt man zu einer Auflösung von Thonerde Kali im reinen oder kohlensauren Zustande, und dann so viel Schwefelsäure, dass diese etwas vorwaltet, so bilden sich nach einiger Zeit, wenn die Auflösung der Thonerde nicht zu sehr verdünnt war, Krystalle von Alaun. Eine sehr verdünnte Auflösung muss vorher durch Abdampfen concentrirt werden, um in derselben die Alaunkrystalle zu erhalten. — Auch Ammoniak bringt unter gleichen Umständen wie Kali, Alaunkrystalle in Thonerdeauflösungen hervor.

Barytwasser fällt die Thonerde als Hydrat aus den Auflösungen ihrer Salze. Ein Uebermaafs des Fällungsmittels löst den Niederschlag vollständig auf. Ammoniakalische Salze, wie z. B. Chlorammonium, fällen aus dieser Auflösung Thonerdehydrat.

Kohlensaure Baryterde schlägt die Thonerde aus ihren Auflösungen schon in der Kälte vollständig nieder.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Thonerdesalze nicht sogleich einen Niederschlag hervor; nach einiger Zeit indessen bildet sich in ihnen eine starke, lange suspendirt bleibende Fällung.

Kaliumeisencyanidauflösung bewirkt keine Fällung in Thonerdeauflösungen.

Schwefelammonium erzeugt in neutralen Thonerdeauflösungen einen Niederschlag von Thonerdehydrat, während Schwefelwasserstoffgas frei wird und, bei sehr concentrirten Auflösungen, unter Brausen entweichen kann. Da dieser Niederschlag aus reinem Thonerdehydrat besteht, so ist er in einer Auflösung von Kali auflöslich, und daher entsteht in einer Auflösung der Thonerde in Kali durch Schwefelammonium kein Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in neutralen Thonerdeauflösungen keine Fällung; auch in Auflösungen von Thonerde in Kalihydratlösung wird durch Schwefelwasserstoffgas kein Niederschlag gebildet.

Die neutralen auflöslichen Salze der Thonerde röthen blaues Lackmuspapier. Die in Wasser auflöslichen Thonerdesalze werden durch Glühen zersetzt, und selbst aus der schwefelsauren Thonerde wird durch starkes Glühen alle Schwefelsäure verjagt. Das Chloraluminium ist flüchtig.

Die Thonerde bildet mit sehr vielen Säuren Salze, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, wie z. B. mit der Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w. Im ungeglühten Zustande werden diese durch freie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so wie auch durch eine Auflösung von Kalihydrat sehr leicht aufgelöst. Da die Auflösungen der phosphorsauren, arseniksauren u. s. w. Thonerde in Säuren und in einer Auflösung von Kali sich gegen Reagentien fast eben so verhalten, wie eine Auflösung von reiner Thonerde, so können jene Salze leicht mit reiner Thonerde verwechselt werden. Man muss sie daher, um sie von letzterer zu unterscheiden, auf die Säuren prüfen, die mit der Thonerde verbunden sein können. Dies geschieht auf eine Weise, wie es weiter unten bei diesen gezeigt werden wird.

Wird Thonerde oder ein Thonerdesalz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali geglüht, so treibt die Thonerde Kohlen-

säure aus dem kohlensauren Alkali, und die geschmolzene Masse löst sich im Wasser auf, jedoch sehr schwer zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit. An der Luft wird dieselbe durch den Kohlensäuregehalt derselben getrübt. Thonerde giebt mit kohlensaurem Natron weit leichter eine geschmolzene Masse als mit kohlensaurem Kali. — Schmelzt man Thonerde, auch sehr stark geglühte, mit Kalihydrat im Silbertiegel, so löst sich die geschmolzene Masse vollständig in Wasser auf.

Durch das Löthrohr kann die Thonerde im reinen Zustande, und auch in den meisten ihrer Verbindungen, wenn diese nicht leicht schmelzbar sind, sehr gut erkannt werden. Wird nämlich eine kleine Probe davon durch die Flamme des Löthrohrs auf Kohle geglüht, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, so erhält sie, wenn man sie von Neuem stark erhitzt, eine schöne blaue Farbe, was bei Körpern, die keine Thonerde enthalten, nicht der Fall ist. Die schöne blaue Farbe erscheint nur beim Tageslicht rein blau, beim Kerzenlicht ist sie schmutzig violett. Alkalien, Eisenoxyd und andere Oxyde machen diese Farbe entweder minder schön blau, oder verhindern die Entstehung derselben ganz; Kieselerde allein mit Thonerde verbunden, verhindert die Entstehung nicht. — Sind die thonerdehaltigen Substanzen leicht schmelzbar, so kann in ihnen der Gehalt an Thonerde nicht durch Kobaltauflösung wahrgenommen werden, denn dann entstehen immer blaue Gläser, auch bei gänzlicher Abwesenheit der Thonerde.

Die Thonerde löst sich in Borax zu einem klaren Glase, das durch Flattern nicht unklar wird. Auch mit Phosphorsalz giebt die Thonerde ein klares Glas. (Berzelius).

Die Thonerdesalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von den alkalischen Salzen dadurch, dass in ihnen durch Ammoniak ein Niederschlag entsteht; von den in Wasser auflöslichen Salzen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde aber dadurch, dass in den Auflösungen letzterer durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht, wohl aber durch Schwefelsäure, doch darf die Kalkerdeauflösung dazu nicht zu sehr verdünnt sein. Von den Auflösungen der Talkerde unterscheiden sich die der Thonerde durch das Verhalten gegen Auflösungen von Kali und Chlorammonium.

In einer Auflösung von Thonerde, die organische Substanzen enthält, und zwar solche, die beim Erhitzen sich nicht unzersetzt verflüchtigen, sondern dadurch zerstört werden und eine grofse Menge Kohle hinterlassen, wie Weinsteinsäure, Citronensäure, Zucker u. s. w., kann die Gegenwart der Thonerde durch die gewöhnlichen Reagentien oft gar nicht entdeckt werden, selbst wenn die Flüssigkeit ganz farblos ist. Ammoniak, so wie Auflösungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak, wenn man sie auch in einem sehr grofsen Ueberschuss hinzusetzt, bewirken in solchen Auflösungen keine Fällung der Thonerde; auch werden durch Kali und Schwefelsäure in ihnen schwer Alaunkrystalle gebildet. Man kann daher in Auflösungen, die organische Substanzen enthalten, die Gegenwart der Thonerde oft nur dadurch finden, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft und den Rückstand glüht, wodurch die organischen Substanzen zerstört werden. Nach dem Glühen digerirt man den Rückstand mit einer Säure, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, und prüft nun die filtrirte Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien auf Thonerde. — Ist Thonerde in festen oder breiartigen organischen Substanzen enthalten, so müssen diese ebenfalls durchs Glühen zerstört werden, worauf man die Gegenwart der Thonerde wieder auf dieselbe Weise findet.

X. Beryllium, G.

Das Beryllium erhält man als ein Pulver von schwärzerer Farbe als das Aluminium. Es oxydirt sich weder bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, noch durch kaltes, und selbst nicht durch kochendes Wasser. Wird es beim Zutritt der Luft bis zum Glühen erhitzt, so entzündet es sich, und brennt mit grofser Lebhaftigkeit. Von erwärmter concentrirter Schwefelsäure wird Beryllium unter Entwicklung von schweflichter Säure, von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas aufgelöst; in anderen verdünnten Säuren, so wie auch in einer Auflösung von Kali, löst es sich unter Wassertsoffgasentwicklung auf. Ammoniakflüssigkeit greift es nicht an. (Wöhler).

Beryllerde, $\ddot{G}$.

Die Beryllerde ist in ihrem reinen Zustande weifs. und in

Wasser unlöslich; in Säuren löst sie sich auf, doch oft sehr schwierig, wenn sie geglüht worden ist. Die durchs Glühen bei Weifsglühhitze aus der schwefelsauren Beryllerde erhaltene Erde ist in Chlorwasserstoffsäure fast unlöslich, und schwerlöslich in Schwefelsäure. Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser kann aber auch die stark geglühte Beryllerde aufgelöst werden.

Die Auflösungen der Beryllerdesalze werden durchs Kochen nicht gefällt.

Durch freie Säuren wird in Beryllerdeauflösungen keine Fällung bewirkt, auch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt in denselben, wie in den Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in einem Uebermaafse von Kalihydrat vollständig auflöslich ist. Durch eine Auflösung von Chlorammonium wird in einer solchen Auflösung ein Niederschlag von Beryllerdehydrat hervorgebracht. Die Auflösung der Beryllerde in Kalihydrat trübt sich durchs Kochen. Ist die Kalilauge sehr concentrirt, so kann selbst durch anhaltendes Sieden keine Ausscheidung von Beryllerde bewirkt werden; ein Zusatz von etwas Wasser bringt aber alsdann, wenn man zu kochen fortfährt, einen Niederschlag hervor. Bei sehr starker Verdünnung muss man lange mit dem Kochen fortfahren, bis der Niederschlag erfolgt. Bei einem gewissen Concentrationsgrade aber findet durchs Kochen die Fällung der Beryllerde plötzlich und vollständig statt. Lässt man die Flüssigkeit, aus welcher sich durch Kochen die Beryllerde abgesondert hat, erkalten, und ist die Menge des Niederschlages nicht gar zu gering, so löst sich nur höchst wenig davon wieder auf; hatten sich aber nur einige Flocken von Beryllerde gefällt, so verschwinden sie beim Erkalten und kommen beim jedesmaligen Erhitzen wieder zum Vorschein. Ausgewaschen ist die gefällte Beryllerde frei von Kali, und löst sich leicht in kalter Kalilauge, aber nicht ausgewaschen ist sie darin unlöslich. In Säuren jedoch löst sie sich leicht auf. — Die geglühte Beryllerde ist unlöslich in kalter und kochender Kalilauge.

Ammoniak fällt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in überschüssig hinzugesetztem Ammoniak unlöslich ist. Er ist dem durch Ammoniak gefällten Thonerdehydrat vollkommen ähnlich. Durch Chlorammonium wird die Entstehung dieses Niederschlages

nicht gehindert, so wie dasselbe auch bei den durch die folgenden Reagentien bewirkten Niederschlägen ohne Einfluss ist.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bewirkt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Beryllerde, der sich in einem grofsen Uebermaafse des Fällungsmittels auflöst. Wird die concentrirte Auflösung gekocht, so scheidet sich nur wenig Beryllerde aus; in gröfserer Menge aber, wenn die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und dann gekocht wird. In einer Kalihydratlösung ist die aus kohlensaurer Kalilösung durchs Kochen gefällte Beryllerde löslich.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali wirkt auf dieselbe Weise.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hat dieselbe Wirkung wie das kohlensaure Kali, nur löst sich die gefällte kohlensaure Beryllerde leichter im kohlensauren Ammoniak, als im kohlensauren Kali auf. Durch Kochen der Auflösung wird Beryllerde als basisch kohlensaures Salz aus derselben gefällt. Sie bildet dann nach dem Trocknen ein sehr leichtes voluminöses Pulver. — Die geglühte Beryllerde ist in kohlensaurer Ammoniakauflösung fast ganz unlöslich.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Beryllerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Beryllerde.

Auflösungen von Oxalsäure und von oxalsauren Salzen bringen in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Wenn man Kali zu einer Beryllerdeauflösung setzt und sie mit Schwefelsäure etwas übersättigt, so entstehen in derselben keine Krystalle von Alaun.

Barytwasser erzeugt in den Auflösungen der Beryllerdesalze eine Fällung von Beryllerdehydrat, das in einem Uebermaafse des Fällungsmittels sich auflöst, und aus dieser Auflösung durch Auflösungen ammoniakalischer Salze wiederum gefällt wird. Aus der im Ueberschuss von Barytwasser gebildeten Auflösung wird die Beryllerde durchs Kochen nicht gefällt.

Kohlensaure Baryterde schlägt in der Kälte die Beryllerde aus den Auflösungen ihrer Salze nicht nieder, auch wenn sie lange damit in Berührung ist. Kocht man sie aber damit, so erfolgt die Fällung der Beryllerde.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Beryllerdeauflösungen nicht sogleich einen Niederschlag; nach einiger Zeit indessen gerinnt die Auflösung zu einer Gallerte, welche

bei dem geringsten Eisengehalte der Beryllerde blau erscheint.

Kaliumeisencyanidauflösung bringt keinen Niederschlag in Beryllerdeauflösungen hervor.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Beryllerdeauflösungen einen Niederschlag von Beryllerdehydrat, der in einer Auflösung von Kalihydrat auflöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in Beryllerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Das Lackmuspapier wird von den neutralen Beryllerdeauflösungen geröthet.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Beryllerde werden durchs Glühen zersetzt, und selbst aus der schwefelsauren Beryllerde wird durch sehr starkes Glühen alle Schwefelsäure verjagt. — Das Chlorberyllium ist flüchtig.

Die Beryllerde bildet mit sehr vielen Säuren Verbindungen, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind; diese sind oft, wie die entsprechenden Thonerdesalze, schwer von reiner Beryllerde zu unterscheiden.

Wird Beryllerde mit Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst Wasser aus der geschmolzenen Masse keine Beryllerde auf. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Beryllerde wesentlich von der Thonerde. In Chlorwasserstoffsäure ist die mit Kalihydrat geschmolzene Beryllerde schwer löslich. — Wird Beryllerde mit kohlensaurem Alkali geglüht, so wird aus letzterem nur wenig Kohlensäure ausgetrieben. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt der gröfste Theil der Beryllerde ungelöst und nur ein sehr kleiner Theil löst sich im Wasser auf. Aus dieser Auflösung wird durch die Kohlensäure der Luft die Beryllerde allmälig gefällt.

Die Beryllerde und die meisten ihrer Verbindungen, werden wenn man sie vorher mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet hat, durch die Flamme des Löthrohrs nicht rein blau, sondern graublau gefärbt, wodurch sie sich von der Thonerde unterscheiden. Enthält indessen die Beryllerde viel Thonerde, so kann sie durch Kobaltauflösung eine blaue Farbe zeigen.

Von Borax und Phosphorsalz wird die Beryllerde zu einem klaren Glase aufgelöst, das durch Flattern, und bei einem sehr grofsen Zusatz der Erde bei der Abkühlung milchweifs wird. Die Auflösung in Borax erfolgt leichter als die der Thonerde. (Berzelius).

Die Auflösungen der Beryllerde unterscheiden sich von den Auflösungen der alkalischen Salze, so wie von denen der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, eben so, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterscheiden. Von den letzteren aber unterscheiden sich die Beryllerdeauflösungen durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von kohlensauren Alkalien, besonders gegen die von kohlensaurem Ammoniak, so wie durch das Verhalten der Auflösung in Kali beim Kochen, ferner durch ihr Verhalten gegen Kali und Schwefelsäure, so wie (im festen Zustande) vor dem Löthrohr durch ihr Verhalten gegen salpetersaure Kobaltauflösung.

Enthält eine Auflösung der Beryllerde nicht flüchtige organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, so kann in denselben die Gegenwart der Beryllerde durch die gewöhnlichen Reagentien oft eben so wenig erkannt werden, wie in demselben Fall die der Thonerde. Man mufs dann ebenfalls die Auflösung bis zur Trockniss abdampfen, und den Rückstand nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um in der Auflösung in dieser Säure die Gegenwart der Beryllerde zu finden.

XI. Thorium, Th.

Das Thorium ist ein schweres Metallpulver von dunkel bleigrauer Farbe. Es lässt sich zusammendrücken, und wird, wenn man es mit einem polirten Agat drückt, eisengrau und metallisch glänzend. Wenn man es gelinde erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit einem ganz ungewöhnlichen Glanze. Die starke Lichterscheinung hierbei bewirkt, dass die brennende Masse wie eine einzige, ungewöhnlich leuchtende Flamme aussieht. Kleine Körner, welche man in die Flamme einer Weingeistflamme fallen lässt, brennen mit einem weifsen Feuerschein, und scheinen im Augenblick der Verbrennung ein vielfach gröfseres Volumen anzunehmen. Die nach der Verbrennung zurückbleibende Thorerde ist schneeweifs, ohne die geringsten Anzeigen von einer erlittenen Schmelzung oder eines Zusammenhanges der Theile. — Vom Wasser wird das Thorium nicht oxydirt, weder vom kalten, noch vom warmen. Von verdünnter Schwefelsäure wird es

langsam, aber endlich doch vollständig, unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Salpetersäure wirkt fast noch weniger als die Schwefelsäure auf das Thorium. Chlorwasserstoffsäure löst es aber leicht, und mit Hülfe der Wärme schnell, unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Von Fluorwasserstoffsäure wird es eben so unbedeutend, wie von Schwefelsäure angegriffen. Alkalien wirken auf nassem Wege nicht auf das Thorium. (Berzelius).

Thorerde, $\dot{Th}$.

Die Thorerde ist in ihrem reinen Zustande weifs, schwer, und nach dem Glühen in keiner anderen Säure, als nur in concentrirter Schwefelsäure, die mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden ist, und auch nur durch Erhitzung, löslich. Selbst wenn die Thorerde mit reinen oder mit kohlensauren Alkalien bis zum Glühen erhitzt worden ist, wird sie durch diese Behandlung nicht in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich, wie das doch sonst bei fast allen anderen Oxyden der Fall ist, die nach dem Glühen in Säuren unauflöslich sind; sie schmilzt nicht mit ihnen zusammen; die Säuren ziehen aus der geglühten Masse nur die fremden Stoffe aus, mit denen die Erde verunreinigt sein kann, und welche aus der ohne Alkali geglühten Erde durch Säuren nicht ausgezogen werden können. — Das Hydrat der Thorerde dagegen löst sich im feuchten Zustande sehr leicht in Säuren auf, nach dem Trocknen hingegen schwerer und langsam. Es ist voluminös, wie Thonerdehydrat. An der Luft getrocknet, backt es zu harten, glasigen Klumpen zusammen.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in Thorerdeauflösungen einen gelatinösen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor, der aber leicht zusammensinkt und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und Ammoniak fällen in Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von basisch kohlensaurer Thorerde, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung geschieht ziemlich leicht, wenn die Auflösung des Fällungsmittels concentrirt ist, hingegen schwer, wenn man dieselbe zu sehr verdünnt hat. Wenn man die Lösung der Thorerde in kohlensaurem Ammoniak bis zu 50° in einer verstopften Flasche erwärmt, so trübt sich die Flüssig-

keit, und es schlägt sich viel Thorerde nieder; beim Erkalten löst sich indessen dieselbe langsam wieder auf. Ein Zusatz von Ammoniak trübt die Auflösung nicht; sie wird sogar dadurch klar, wenn sie zuvor durch eine anfangende Fällung trübe war.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Thorerdeauflösungen einen weifsen, flockigen Niederschlag von phosphorsaurer Thorerde, der in einem Ueberschuss von Phosphorsäure unlöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Thorerdeauflösungen einen weifsen, schweren, in einem Ueberschuss von Oxalsäure unlöslichen Niederschlag von oxalsaurer Thorerde hervor, der in anderen freien und verdünnten Säuren nur höchst unbedeutend löslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali trübt die Thorerdeauflösungen zwar langsam, fällt aber daraus die Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ganz heraus, wenn die Auflösung des schwefelsauren Kali's concentrirt war und im Ueberschuss vorhanden ist. Es ist dies selbst der Fall, wenn die Auflösung Säure im Ueberschuss enthält. — Der Niederschlag ist aber nur in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich. Er löst sich, wiewohl langsam, in kaltem Wasser, aber leicht und reichlich im warmen Wasser. Kocht man die Auflösung, so erhält man nach einiger Zeit einen Niederschlag von einem basischen Salze.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in einer neutralen Thorerdeauflösung einen weifsen, schweren Niederschlag von Thoriumeisencyanür, der in Säuren löslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt in Thorerdeauflösungen keinen Niederschlag.

Schwefelammonium bringt in neutralen Thorerdeauflösungen einen Niederschlag von Thorerdehydrat hervor.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in Thorerdeauflösungen keine Fällung.

Die im Wasser auflöslichen Salze der Thorerde werden durchs Glühen zersetzt. Das Chlor-Thorium ist vollständig flüchtig. — Die Auflösungen mancher dieser Salze werden beim Kochen gefällt, wie z. B. die des schwefelsauren Salzes; doch tritt diese Reaction nicht ein, wenn Basen zugegen sind, mit denen die Thorerde Doppelsalze bildet.

Bei Gegenwart von Weinsteinsäure und Citronensäure wird die Thorerde aus ihren Auflösungen durch Alkalien nicht gefällt. (Berzelius).

Die Thorerdeauflösungen unterscheiden sich von denen der Alkalien, so wie von denen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, dadurch, dass aus ihnen die Erde durch Ammoniak gefällt werden kann, von denen der Talkerde durch das Verhalten der letzteren Salze gegen Ammoniak und Chlorammonium, und von denen der Thonerde und Beryllerde dadurch, dass durch eine Auflösung von Kali in Thorerdeauflösungen ein Niederschlag hervorgebracht wird, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöslich ist, so wie auch dadurch, dass die Thorerde aus den Auflösungen ihrer Salze durch Oxalsäure gefällt wird.

XII. Zirconium, Zr.

Das Zirconium bildet ein schwarzes Pulver, das unter dem Polirstahle einen dunkel eisengrauen Glanz annimmt. Im luftleeren Raume oder in Wasserstoffgas wird es, wenn es sehr rein ist, nicht verändert, auch kann es nicht geschmolzen werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich noch weit unter der Glühhitze und verbrennt, unter starker Lichtentwicklung, zu weifser Zirconerde. Im ungeglühten Zustande vertheilt sich das Zirconium so im Wasser, dass es mit demselben durchs Filtrum geht; ein Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Auflösungen von Salzen bewirken, dass das Zirconium aus dem Wasser sich besser absetzt, und sich filtriren lässt.

Von Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure wird das Zirconium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, und beim Erhitzen löst es sich nur höchst unbedeutend unter Entwicklung von etwas Wasserstoffgas, darin auf. Auch Salpetersäure und selbst Königswasser lösen nicht mehr als die angeführten Säuren davon auf. Fluorwasserstoffsäure hingegen löst das Zirconium ohne Hülfe von Wärme und unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst es besonders mit grofser Heftigkeit

auf. Auflösungen von reinen Alkalien sind ohne Einwirkung auf Zirconium, selbst wenn sie damit gekocht werden. Mengt man Zirconium mit kohlensaurem Kali, und erhitzt das Gemenge, so verbrennt das Zirconium auf Kosten der Kohlensäure mit schwacher Feuererscheinung. Wird es mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers derselben. Wenn es mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geschmolzen wird, so verbrennt es erst bei anfangender Glühhitze. (Berzelius).

Zirconerde, $\ddot{Zr}$.

Das Hydrat der Zirconerde bildet, wie das der Thonerde, eine schwach-gelbliche, hornartige Masse, die sich im feuchten Zustande in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, sehr leicht auflöst, besonders wenn man es damit erwärmt. Getrocknet löst die Zirconerde sich schwerer in Säuren auf. Wird sie geglüht, so entsteht beim anfangenden Glühen bisweilen, aber nicht immer, eine Feuererscheinung, und nach dem Glühen des Hydrats ist die Zirconerde weifs; sie löst sich dann in den meisten Säuren nicht auf, doch wird sie nach längerem Digeriren mit Schwefelsäure in kochendem Wasser wieder auflöslich. Sie ist unschmelzbar und sehr hart.

Die Auflösungen der Zirconerdesalze werden durchs Kochen gefällt.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der Zirconerdesalze, wie in Thonerdeauflösungen, einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat hervor, der aber in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so. Eine Auflösung von Chlorammonium verhindert die Erzeugung des Niederschlages nicht.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bewirkt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Zirconerde, der in einem grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali hat dieselbe Wirkung; doch löst sie mehr von der Zirconerde auf. Ist die Auflösung gesättigt, so wird sie durchs Kochen getrübt, und es entweicht Kohlensäure.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so, doch löst ein Ueberschuss desselben den Nieder-

schlag ebenfalls leichter auf, als die Auflösung des neutralen kohlensauren Kali's. Durchs Kochen fällt aus dieser Auflösung die Zirconerde als eine Gallerte.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von phosphorsaurer Zirconerde hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von oxalsaurer Zirconerde, der in einem Ueberschuss von Oxalsäure nicht löslich und nur in einem grofsen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali erzeugt in Zirconerdeauflösungen nach kurzer Zeit einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Kali-Zirconerde, der sich in vieler Chlorwasserstoffsäure auflöst. Wenn der Niederschlag aber in der Wärme gefällt worden ist, so ist er in Wasser und auch in Säuren fast ganz unlöslich.

Kohlensaure Baryterde fällt die Zirconerde aus ihren Auflösungen nicht vollständig, weder in der Kälte, noch selbst durchs Kochen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Zirconerdeauflösungen einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Zirconerdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium fällt in Zirconerdeauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Zirconerdehydrat. Schon eine höchst geringe Verunreinigung von Eisenoxyd in der Zirconerde färbt diesen Niederschlag grau oder schwarz.

Durch Schwefelwasserstoffwasser oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas wird in Zirconerdeauflösungen kein Niederschlag hervorgebracht.

Die neutralen Zirconerdeauflösungen röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser auflöslichen Salze der Zirconerde werden durchs Glühen zersetzt. — Das Chlorzirconium ist flüchtig, jedoch etwas schwer flüchtig.

Die Verbindungen der Zirconerde mit Säuren, die in Wasser unlöslich sind, lassen sich in manchen Fällen von der reinen Zirconerde schwer unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Zirconerde von ähnlichen Substanzen nicht füglich unterschieden werden. Sie leuchtet in

der Löthrohrflamme mit einem stark blendenden Glanze. In Borax und in Phosphorsalz löst sie sich, und giebt mit ihnen Gläser, die durchs Flattern oder auch schon durch die Abkühlung milchweiſs werden. (Berzelius).

Die Auflösungen der Zirconerde unterscheiden sich von den Auflösungen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterscheiden; von der Thonerde und Beryllerde unterscheidet sich die Zirconerde durch ihre Unauflöslichkeit in einem Ueberschusse von Kali; von der Thorerde dadurch, dass die Auflösung der Zirconerde, wenn sie in der Wärme mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt worden ist, einen Niederschlag bildet, der in Wasser und selbst in Säuren fast unlöslich ist, während die Auflösungen der Thorerde damit Fällungen geben, die durch vieles Wasser gelöst werden können.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wie z. B. von Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Zirconerde aus ihren Auflösungen durch Alkalien.

XIII. Yttrium, Y.

Im metallischen Zustande ist das Yttrium wenig bekannt. Es ist ein schwarzes Pulver.

Yttererde, Ẏ.

Das Hydrat der Yttererde ist voluminös und farblos. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an. Nach dem Glühen ist die Yttererde, wenn sie möglichst rein ist, milchweiſs und leicht auflöslich in Säuren. Da sie aber fast immer Terbinerde und Erbiumoxyd enthält, so ist sie gewöhnlich nach dem Glühen von gelbbräunlicher Farbe. Sie erhitzt sich nach dem Glühen stark, wenn sie mit verdünnten Säuren behandelt wird, und löst sich leicht in ihnen auf. Die Salze selbst sind weiſs, ohne einen

Stich ins Amethystrothe. Das schwefelsaure Salz verwittert noch nicht bei 80°.

Eine Auflöfsung von Kali bringt in den Auflösungen der Yttererde einen weifsen voluminösen Niederschlag von Yttererdehydrat hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels ganz unlöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so. Der Niederschlag durch Ammoniak entsteht auch in den Auflösungen der Yttererde, wenn dieselben viel von einem ammoniakalischen Salze aufgelöst enthalten.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bewirkt in Yttererdeauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, der sich in einem grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels etwas auflöst.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali giebt in Yttererdeauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurer Yttererde, der sich in einem sehr grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich eben so; es gehört indessen eine gröfsere Menge von diesem Reagens zur Auflösung der Yttererde, als zur Auflösung der Beryllerde nöthig ist. Ist reines Hydrat der Yttererde in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst worden, so wird die Erde durchs Kochen aus der Auflösung vollkommen niedergeschlagen. Ist aber die Auflösung eines Yttererdesalzes mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak behandelt worden, so dass die zuerst gefällte Erde sich vollständig aufgelöst hat, und man kocht dann die Flüssigkeit, bis der Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks verjagt worden ist, so fällt die Erde zwar im Anfange nieder; aber sie treibt nachher Ammoniak aus und löst sich in der Flüssigkeit auf. — Wenn kohlensaure Yttererde in kohlensaurem Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst worden ist, so schlägt sich aus dieser Auflösung nach einiger Zeit ein Doppelsalz von kohlensaurer Yttererde und kohlensaurem Ammoniak nieder. Durch dieses Verhalten erscheint oft die Yttererde als unlöslich in kohlensaurem Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in den Auflösungen der neutralen Yttererdesalze einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Yttererde, der in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, und aus dieser Auflösung durchs Kochen wieder gefällt wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in etwas sauren Auflösungen der Yttererde einen voluminösen weifsen Niederschlag von oxalsaurer Yttererde hervor, der in Wasser ganz unauflöslich, aber in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali giebt in Yttererdeauflösungen nach längerer Zeit einen Niederschlag von schwerlöslicher schwefelsaurer Kali-Yttererde, der durch vieles hinzugesetztes Wasser vollständig, aber sehr langsam aufgelöst wird. In einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ist er etwas auflöslicher als in reinem Wasser, und noch löslicher ist er in einer Auflösung eines Ammoniaksalzes.

Kohlensaure Baryterde fällt die Yttererde aus ihren Auflösungen nicht, weder in der Kälte, noch beim Erwärmen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Yttererdeauflösungen einen weifsen Niederschlag von Yttriumeisencyanür hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Yttererdeauflösungen keine Fällung.

Schwefelammonium giebt in neutralen Yttererdeauflösungen einen Niederschlag von Yttererdehydrat.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in Yttererdeauflösungen keinen Niederschlag hervor.

Die Auflösungen der neutralen Yttererdesalze röthen das Lackmuspapier.

Durchs Glühen werden die in Wasser auflöslichen Salze der Yttererde zersetzt. Die schwefelsaure Yttererde verliert erst durch sehr anhaltende strenge Hitze ihre Säure gänzlich. — Das Chloryttrium im wasserfreien Zustande ist nicht flüchtig. Wenn Yttererde, mit Kohle gemengt, in der Glühhitze mit Chlorgas behandelt, ein flüchtiges Chlormetall giebt, so enthält die Yttererde Beryllerde, wie dies häufig der Fall ist.

Die Salze der Yttererde, welche in Wasser unlöslich sind, lassen sich oft von Yttererde etwas schwierig unterscheiden.

Durch das Löthrohr kann die Yttererde wie die Beryllerde, mit welcher sie sich in dieser Hinsicht gleich verhält, nicht gut von ähnlichen Erden unterschieden werden.

Die Auflösungen der Yttererde unterscheiden sich von den Auflösungen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalk-

erde und Talkerde, wie sich die Auflösungen der Thonerde von denselben unterscheiden. Von diesen und von den Beryllerdeauflösungen unterscheiden sich die Yttererdeauflösungen dadurch, dass in ihnen durch eine Auflösung von Kali ein Niederschlag hervorgebracht wird, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist, so wie auch dadurch, dass sie durch Oxalsäure gefällt wird und von den Auflösungen der Thorerde dadurch, dass letztere mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz geben, das in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist; von der Zirconerde kann man die Yttererde dadurch unterscheiden, dass erstere, wenn sie in der Wärme mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali gefällt worden, in Wasser und in Säuren fast ganz unlöslich ist, und auch dadurch, dass die Zirconerde, so wie auch die Thorerde, nach dem Glühen in Säuren, die Schwefelsäure ausgenommen, unlöslich ist, während sich die Yttererde leicht in Säuren, und namentlich in Chlorwasserstoffsäure nach dem Glühen auflöst.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Yttererde aus ihren Auflösungen durch Ammoniak nicht, und dies ist für die Yttererde charakteristisch. Setzt man nämlich zu einer Yttererdeauflösung Weinsteinsäure und darauf Ammoniak, so erfolgt oft im Anfange sogleich keine Fällung, aber nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag von weinsteinsaurer Yttererde, und die ganze Menge derselben wird gefällt. Setzt man indessen zu der Auflösung der Yttererde Weinsteinsäure, und darauf eine Auflösung von kohlensaurem Natron, so erfolgt kein Niederschlag oder doch erst nach vielen Tagen, schneller aber, wenn dann Ammoniak hinzugefügt wird.

XIV. Terbium, Tr.

Dieses Metall ist im reinen Zustande unbekannt.

Terbinerde, Ṫr.

Sie ist im reinen Zustande fast noch unbekannt, indem sie ohne Yttererde und Erbinoxyd noch nicht dargestellt worden

ist. Sie ist nach dem Glühen gelb; im Zustande der gröfsten Reinheit ist sie aber wahrscheinlich weifs. Sie ist eine schwächere Base als die Yttererde; aus einer Auflösung beider wird sie daher durch geringe Mengen von Ammoniak früher als die Yttererde gefällt. — Die Salze haben einen Stich ins Amethystrothe. Das schwefelsaure Salz verwittert bei 50°, und wird milchweifs. Die Auflösungen verhalten sich gegen Reagentien fast wie die der Yttererde gegen dieselben. (Mosander).

XV. Erbium, E.

Im metallischen Zustande ist dasselbe bis jetzt noch unbekannt.

Erbinoxyd, Ė.

Es ist dunkelgelb, und blasser, wenn es durch Glühen aus dem neutralen oxalsauren und salpetersauren Salze erhalten worden ist. Es wird farblos durchs Erhitzen in Wasserstoffgas, beim Glühen an der Luft nimmt es aber seine frühere Farbe wieder an, die es also einer sehr kleinen Einmengung einer höheren Oxydationsstufe zu verdanken hat. Es ist eine schwächere Base als die Terbinerde und die Yttererde, und wird daher aus einer Auflösung, welche alle drei Basen enthält, durch Ammoniak zuerst gefällt. Es löst sich leicht in Säuren zu farblosen Auflösungen auf; bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure kann man keine deutliche Chlorentwicklung bemerken. Die Salze scheinen farblos zu sein, einige indessen zeigen einen Stich ins Rothe. Das schwefelsaure Salz verwittert noch nicht bei 80°.

Die Auflösungen der Salze verhalten sich gegen Reagentien wie die der Yttererde gegen dieselben. (Mosander).

XVI. Cerium, Ce.

Das metallische Cerium, das man bis jetzt dargestellt hat, hat fast immer noch Lanthan und Didym enthalten, so dass man es in seinem reinen Zustande noch nicht kennt. Das Lanthan und Didym enthaltende Cerium ist ein chocoladenbraunes Pulver, das schon durch die Feuchtigkeit der Luft oxydirt wird, und dabei ein übelriechendes Wasserstoffgas ausstöfst, auf ähnliche Weise wie Mangan. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas und oxydirt sich; je mehr aber davon oxydirt wird, um so langsamer geschieht die Wasserzersetzung. Bei einer Temperatur von 90° oxydirt es sich im Wasser mit Leichtigkeit; Säuren, selbst verdünnte, beschleunigen die Oxydation. — Durchs Reiben erhält es einen schwachen metallischen Glanz. An der Luft entzündet es sich bei einer Temperatur, die noch nicht die Glühhitze erreicht, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Oxyd. Es detonirt sowohl mit chlorsaurem, als auch mit salpetersaurem Kali. (Mosander).

Ceroxydul, $\dot{C}e$.

Als Hydrat ist das Ceroxydul farblos, aber es oxydirt sich rasch an der Luft und wird gelb, so dass das dargestellte Oxydul immer Oxyd enthält, und daher im reinen Zustande so gut wie unbekannt ist. Durchs Glühen an der Luft wird das Hydrat roth, indem es sich in Oxyd verwandelt. Von Säuren wird das Oxydul leicht aufgelöst. Die Salze des Ceroxyduls sind farblos, aber einige haben einen Stich ins Amethystrothe, wie die Mangansalze.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen des Ceroxyduls einen weifsen voluminösen Niederschlag von Ceroxydulhydrat hervor, der in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels unlöslich ist. Beim Zutritt der Luft wird der Niederschlag durch Oxydation gelblich.

Ammoniak wirkt eben so.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bewirkt in Ceroxydulauflösungen einen weifsen voluminösen Niederschlag von kohlensaurem Ceroxydul, der sehr wenig in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali und von kohlensaurem Ammoniak hat dieselbe Wirkung. Enthält indessen das Ceroxydulsalz Lanthan- und Didymoxyd, so wird die Löslichkeit des Ceroxyduls in kohlensaurem Ammoniak dadurch sehr vermindert.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in den neutralen Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Ceroxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in sauren Ceroxydulauflösungen, wenn diese nicht zu viel freie Säure enthalten, sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Ceroxydul hervor, der in einem grofsen Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist, aber sich in freier Oxalsäure nicht löst.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt in nicht zu verdünnten Ceroxydulauflösungen, wenn auch nicht gleich, doch nach einiger Zeit, einen krystallinischen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Kali-Ceroxydul, der sehr schwer in Wasser auflöslich, und unauflöslich in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali ist. Der Niederschlag entsteht auch, wenn die Auflösung etwas freie Säure enthält, und ist in derselben nicht auflöslich.

Kohlensaure Baryterde fällt das Ceroxydul in der Kälte nicht, beim Erhitzen aber gröfstentheils.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Ceriumeisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt keinen Niederschlag in Ceroxydulauflösungen hervor.

Schwefelammonium giebt in neutralen Ceroxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Ceroxydulhydrat. Durch geringe Beimengungen von Eisen oder Kobalt wird der Niederschlag schwarz.

Durch Schwefelwasserstoffwasser oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas wird in Ceroxydulauflösungen keine Fällung bewirkt.

Die neutralen Ceroxydulauflösungen röthen das Lackmuspapier. — Das Cerchlorür ist nicht flüchtig.

Die in Wasser auflöslichen Salze des Ceroxyduls werden durchs Glühen zersetzt, ausgenommen das Doppelsalz aus schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali.

In den Verbindungen des Ceroxyduls, die in Wasser unlöslich sind, die Gegenwart des Ceroxyduls zu finden, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Am besten ist es, eine solche Verbindung in einer Säure aufzulösen, und durch eine hineingelegte Kruste von Krystallen von schwefelsaurem Kali das in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unlösliche Doppelsalz von schwefelsaurem Ceroxydul und schwefelsaurem Kali zu bilden.

Durch die Löthrohrflamme wird das Ceroxydul in Oxyd verwandelt. In Borax und in Phosphorsalz löst sich dies in der äufseren Flamme zu einer rothen Perle auf, deren Farbe beim Erkalten abnimmt, so dass sie oft ganz verschwindet. Es verhält sich also ähnlich wie das Eisenoxyd. In der inneren Flamme verliert sich die Farbe ganz. In Borax kann im Oxydationsfeuer das Glas emailartig geflattert werden; im Reductionsfeuer wird es beim Erkalten bei starker Sättigung emailweifs. Das Phosphorsalz aber giebt im Reductionsfeuer bei starker Sättigung ein klares Glas. (Berzelius).

Die Auflösungen des Ceroxyduls unterscheiden sich von denen der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, wie sich die der Thonerde von denselben unterscheiden. Von der Thonerde und Beryllerde unterscheidet sich das Ceroxydul durch seine Unauflöslichkeit in einem Uebermaafs von Kali; von der Thorerde dadurch, dass diese nach dem Glühen in Säuren, concentrirte Schwefelsäure ausgenommen, unlöslich ist, was wenigstens bei dem Ceroxyde, das Lanthan- und Didymoxyd enthält, nicht der Fall ist; ferner auch noch dadurch, dass die Thorerde durchs Glühen nicht die rothe Farbe des Ceroxyds annimmt, und dass sie vor dem Löthrohr weder mit Borax noch mit Phosphorsalz eine gefärbte Perle, weder vor noch nach dem Erkalten, giebt, wenn nämlich die Thorerde zuvor vollständig vom Eisenoxyd befreit worden war; endlich unterscheidet es sich von der Yttererde auf die nämliche Art, und noch durch das Verhalten der Auflösungen gegen eine Auflösung von schwefelsaurem Kali. Die Zirconerde unterscheidet sich vom Ceroxydul auf dieselbe Weise wie die Thorerde von demselben.

In einer Auflösung von Ceroxydul, die nicht-flüchtige organische Substanzen enthält, wird durch Alkalien das Ceroxydul nicht gefällt. Setzt man z. B. zu einer Ceroxydulauflösung Weinsteinsäure, und darauf Ammoniak, so erfolgt keine Fällung, auch nicht nach langer Zeit. Wohl aber erscheint sogleich ein starker Niederschlag, wenn zu der Ceroxydulauflösung Weinsteinsäure und darauf statt des Ammoniaks kohlensaures Natron gesetzt werden.

Ceroxyd, $\dddot{\bar{\mathrm{C}}\mathrm{e}}$

Das Ceroxyd ist gewöhnlich ziegelroth und pulverförmig; wenn es jedoch so viel wie möglich gereinigt worden ist, so ist es schwach geglüht citronengelb; und wenn man es sehr lange im starken Glühen erhält, so bekommt es einen Stich ins Rothe, aber nicht im Mindesten ins Braune. Es ist noch nicht rein vom Oxydul dargestellt worden. — Das Oxyd ist nur in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auflöslich; die Auflösung ist dunkelgelb, und hat, wenn die Säure gesättigt worden ist, einen Stich ins Rothe. In Chlorwasserstoffsäure ist das geglühte Ceroxyd so wenig löslich, dass man es damit kochen kann, ohne dass sich mehr als eine Spur unter schwacher Entwicklung von Chlor auflöst. Wird aber das geglühte Oxyd mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und wenig Alkohol übergossen, so verwandelt es sich sehr leicht in Chlorür und löst sich auf. Das unreine Ceroxyd hingegen, welches Lanthan- und Didymoxyd enthält, löst sich beim Erhitzen unter Chlorentwicklung leicht in Chlorwasserstoffsäure. — Das Ceroxydhydrat ist, so lange es noch feucht ist, hellgelb, beim Trocknen wird es dunkelgelb und bildet dann Klumpen mit glasigem Bruche. Es löst sich in concentrirten Säuren mit gelber Farbe auf. Durch Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich unter reichlicher Entwicklung von Chlor in Cerchlorür. In verdünnten Säuren löst es sich nicht auf, aber es nimmt einen Theil von der Säure auf, und verwandelt sich damit in ein basisches Salz; nur wenn es Lanthan- und Didymoxyd enthält, geht ein Theil des Ceroxyds in die Auflösung. In den Lösungen wird, wenn sie bis zum Sieden erhitzt werden, das Ceroxyd durch Oxalsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zu Ceroxydul reducirt. (Mosander).

Die Salze des Ceroxyds haben eine gelbe oder oranienrothe Farbe. Sie entwickeln mit heifser Chlorwasserstoffsäure Chlor,

und werden dabei zu Oxydulsalzen reducirt. Das Salz mit Schwefelsäure giebt, wie das Ceroxydulsalz, mit schwefelsaurem Kali, ein Doppelsalz, das in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unauflöslich ist. Es ist von gelber Farbe, und wird durch reines Wasser in ein unlösliches basisches Salz zersetzt. — In Lösungen von kohlensauren Alkalien, namentlich von kohlensaurem Ammoniak, löst sich das Ceroxydhydrat in grofser Menge; die Lösung hat eine hellgelbe Farbe.

XVII. Lanthan, La.

In seinem metallischen Zustande ist das Lanthan sehr wenig bekannt. Es bildet eine bleigraue, nicht geschmolzene Masse, die sich mit dem Polirstahle zu metallisch glänzenden Flittern zusammen drücken lässt. In kaltem Wasser entwickelt es langsam Wasserstoffgas, dessen Entwicklung sich beim Erhitzen bis zum Brausen vermehrt, während ein schleimiges Hydrat gebildet wird. In der Luft entzündet es sich beim gelinden Erhitzen und verbrennt zu Lanthanoxyd. (Mosander).

Lanthanoxyd, $\dot{L}a$.

Das Lanthanoxyd ist weifs mit einem schwachen Stich ins Lachsrothe, was vermuthlich noch von einer geringen Beimengung von Didymoxyd herrührt. Es wird durch anhaltendes Glühen nicht verändert. In Wasser gelegt, verbindet es sich allmälig damit zu Lanthanoxydhydrat, und zerfällt zu einem weifsen Pulver. Dies ist auch der Fall, wenn das Oxyd bis zur Weifsgluth erhitzt worden. Der Erfolg ist sehr rasch, wenn das Wasser bis zu einer Temperatur von nahe 100° erhalten wird. Das Hydrat, und selbst auch das frisch geglühte Oxyd, bläuen das geröthete Lackmuspapier; kocht man es mit einer Auflösung von Chlorammonium, so wird das Lanthanoxyd unter Ammoniakentwicklung aufgelöst. Das Lanthanoxyd ist eine stärkere Base als das Ceroxydul. Sowohl das Hydrat als auch das geglühte Oxyd lösen sich leicht in verdünnten Säuren auf.

Die Salze des Lanthanoxyds mit farblosen Säuren sind ebenfalls farblos, auch in concentrirten Lösungen. Sie haben einen süſsen, schwach zusammenziehenden Geschmack. Das schwefelsaure Salz löst sich leicht in sehr kaltem Wasser, wird aber die Auflösung erwärmt, so fängt das Salz an, sich krystallinisch auszuscheiden, durch welche Eigenschaft sich das Lanthanoxyd wesentlich vom Didymoxyd und Ceroxydul unterscheidet.

Die Reactionen der Auflösungen der Lanthanoxydsalze sind denen der Ceroxydulsalze sehr ähnlich. Aus den Auflösungen kann das Lanthanoxyd eben so wie dieses durch schwefelsaures Kali vollständig gefällt werden. Das entstandene Doppelsalz ist ebenfalls in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich.

Kohlensaures Ammoniak, im Uebermaaſs zu einer Lanthanoxydauflösung gesetzt, löst nichts von dem gefällten Oxyde auf. (Mosander).

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte das Lanthanoxyd nicht, aber beim Erhitzen gröſstentheils.

XVIII. Didymium, D.

In seinem metallischen Zustande ist das Didym unbekannt.

Didymoxyd, $\dot{D}$.

Die Farbe des geglühten Didymoxyds ist braun; aber wenn es durchs Glühen des kohlensauren Hydrats dargestellt worden ist, so ist die Farbe ungleichmäſsig, und die Masse bildet theils im Bruche harzglänzende braune, zuweilen fast schwarzbraune Klumpen, theils heller braune und weniger dichte Theile. Das Pulver ist hellbraun. Wird dieses Oxyd bis zum Weiſsglühen erhitzt, so verliert es die braune Farbe, und es bekommt eine schmutzig weiſse, ins Graugrüne sich neigende Farbe. Sowohl das braune als auch das schmutzig weiſse Oxyd lösen sich in Säuren; erstere unter Gasentwicklung.

Das Didymoxydhydrat, durch Kali aus den Lösungen der Salze gefällt, hat eine bläulich violette Farbe, und zieht wäh-

rend des Waschens und des Kochens rasch Kohlensäure an. Nach dem Trocknen ist es schwach röthlich violett. — Das Didymoxyd ist eine schwächere Base als das Lanthanoxyd. Es hat nicht, wie dieses, alkalische Reaction auf Lackmuspapier und scheint nach dem Glühen kein Wasser zu absorbiren.

Die Salze des Didymoxyds sind amethystroth mit einem deutlichen Stich ins Blaue. Das schwefelsaure Didymoxyd ist im kalten Wasser auflöslicher als im warmen, doch nicht in dem Maafse wie das schwefelsaure Lanthanoxyd. Mit schwefelsaurem Kali giebt es wie das Cer- und das Lanthanoxyd ein Doppelsalz, das in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ganz unlöslich ist.

Kohlensaures Ammoniak, im grofsen Ueberschuss zu den Auflösungen der Didymoxydsalze gesetzt, löst nichts vom gefällten Oxyde auf.

Die Lösungen der Salze werden nicht durch Schwefelammonium gefällt, wenn man nicht eine grofse Menge von ihm hinzusetzt, oder die Flüssigkeit erhizt, in welchem letzteren Falle Schwefelwassertsoff entweicht und ein basisches Salz mit einem schwachen Stich ins Rothe niederfällt.

Vor dem Löthrohre giebt das Didymoxyd mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer eine Perle mit demselben amethystrothen Stich ins Violette, wie die Titansäure. Mit kohlensaurem Natron auf Platinblech giebt es eine grauweifse Masse. (Mosander).

XIX. Mangan, Mn.

Das Mangan hat im metallischen Zustande eine weifsgraue Farbe und keinen starken metallischen Glanz. Es ist spröde, lässt sich pulvern und hat eine geringere Härte als das Gusseisen. Es ist sehr schwer schmelzbar. Das specifische Gewicht des Mangans ist ungefähr 8. Es hat keine magnetischen Eigenschaften.

Schon bei der gewöhnlichen Temperatur oxydirt sich das Mangan an der feuchten Luft, läuft oft mit gelblicher Farbe an,

und zerfällt endlich zu einem schwarzen Pulver. In Wasser oxydirt es sich, unter Wasserstoffgasentwicklung, schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam; wenn man aber das Wasser erhitzt, so ist die Wasserstoffgasentwicklung sehr lebhaft. Von den wässerigen Säuren wird das Mangan schnell und unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst; die Auflösung enthält Manganoxydul. Auch in Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mangan unter Wasserstoffgasentwicklung; die Auflösung enthält Chlorür. Von Salpetersäure wird das Mangan unter Stickstoffoxydgasentwicklung aufgelöst; die Auflösung enthält Oxydul.

Manganoxydul, $\dot{M}n$.

Im reinen Zustande kommt es nur selten bei analytischen Untersuchungen vor; es ist dann pulverförmig und von graugrüner Farbe. An der Luft oxydirt es sich allmälig, wenn es bei nicht zu hoher Temperatur erhalten worden ist, und bräunt sich dann, was nicht der Fall ist, wenn bei seiner Bereitung starke Hitze angewandt wurde. Wenn es frei von Manganoxyd ist, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure auf, ohne beim Erhitzen einen Geruch von Chlor zu entwickeln. Vom Wasserstoffgas wird es in der Glühhitze nicht zu metallischem Mangan reducirt. — Das Hydrat des Oxyduls ist weifs, oxydirt sich aber an der Luft sehr bald zu Oxydhydrat und wird dadurch braun. Die Salze des Oxyduls sind weifs, häufig haben sie indessen einen sehr schwachen Stich ins Röthliche. In den Salzen und selbst auch in den Auflösungen derselben oxydirt sich das Manganoxyd durch den Zutritt der atmosphärischen Luft nicht zu Oxyd, was für dieselben charakteristisch ist. Die Auflösungen der Manganoxydulsalze sind farblos.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Manganoxydulsalze einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der beim Zutritt der Luft sehr bald durch Oxydation gelblich wird, sich bräunt und endlich dunkelbraun färbt, was vorzüglich an den Stellen geschieht, wo er mit der atmosphärischen Luft in Berührung ist. Setzt man zu der Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Chlorammonium und dann eine Auflösung von Kali, so entsteht ebenfalls ein weifser, aber nicht so reichlicher Niederschlag. Die ganze Menge des Manganoxydulhydrats wird in der Kälte nicht durch Kali gefällt,

wenn Ammoniaksalze zugegen sind, doch ist die Auflöslichkeit des Oxyduls in denselben lange nicht so grofs, wie unter ähnlichen Umständen die der Talkerde, die in dem Verhalten gegen Reagentien einige Aehnlichkeit mit dem Manganoxydul hat. (S. 44.)

Ammoniak bringt in den neutralen Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Manganoxydulhydrat hervor, der sich beim Zutritt der Luft sehr bald stark bräunt, und endlich da, wo er mit der Luft in Berührung ist, dunkelbraun wird. Hat man zu der Manganoxydulauflösung vorher viel von einer Auflösung von Chlorammonium gesetzt, so wird durch Ammoniak kein Niederschlag bewirkt; und es löst auch eine Auflösung von Chlorammonium den Niederschlag auf, der durch Ammoniak in Manganoxydulauflösungen hervorgebracht worden ist, jedoch ist die Auflöslichkeit des Oxydulhydrats in Ammoniak bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen lange nicht so bedeutend, wie unter ähnlichen Umständen die der Talkerde. (S. 44.) Eine klare Auflösung wird aber beim Zutritt der Luft braun, und setzt unlösliches dunkelbraunes Manganoxydhydrat ab. Dies geschieht zuerst auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und hier setzt sich das ausgeschiedene Oxyd zum Theil an die Wände des Gefäfses fest an. — Hat man in einer Manganoxydulauflösung durch Ammoniak einen Niederschlag hervorgebracht, und das Ganze so lange der Luft ausgesetzt stehen lassen, bis der Niederschlag braun geworden ist, so wird durch eine Auflösung von Chlorammonium nur das noch nicht höher oxydirte Oxydul aufgelöst, während das entstandene dunkelbraune Oxyd unaufgelöst zurückbleibt.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali verursacht in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der beim Zutritt der Luft in der Kälte seine Farbe nicht verändert und in einer Auflösung von Chlorammonium etwas auflöslich ist. Durch längeres Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag indessen höher oxydirt, braun gefärbt, und in Manganoxydhydrat verwandelt.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bringt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag hervor. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser erst nach längerer Zeit. Enthält eine Manganoxydulauflösung Chlorammonium, so erfolgt durch zweifach-kohlensaures Kali sogleich kein Niederschlag, wohl aber nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von Cyankalium erzeugt in einer Man-

ganoxydulauflösung einen weifslichen Niederschlag, der sich in einem grofsen Ueberschusse von Cyankalium auflöst; die Auflösung ist bräunlich. Schwefelammonium bringt darin keine Fällung hervor. Wenig Chlorwasserstoffsäure kann in der Auflösung einen Niederschlag erzeugen, der in mehr Säure wieder auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul, der beim Zutritt der Luft unverändert bleibt. Eine Auflösung von Chlorammonium löst etwas von dem Niederschlage auf.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul, der seine Farbe beim Zutritt der Luft nicht verändert. Wird zu einer Manganoxydulauflösung so viel von einem ammoniakalischen Salze gesetzt, dass hinzugefügtes Ammoniak aus derselben nicht Manganoxydulhydrat niederschlägt, so erhält man durch Zusetzen einer Auflösung von phosphorsaurem Natron, wie unter ähnlichen Umständen in einer Talkerdeauflösung, sogleich einen weifsen Niederschlag. Derselbe unterscheidet sich von dem ihm ähnlichen Talkerdeniederschlag dadurch, dass er sich bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak beim Zutritt der Luft bräunt.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in concentrirten neutralen Manganoxydulauflösungen nach einiger Zeit einen weifsen krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor, der sich in freier Oxalsäure nicht auflöst. Selbst in concentrirter schwefelsaurer Manganoxydulauflösung entsteht durch eine Auflösung von Oxalsäure krystallinisches oxalsaures Manganoxydul. In verdünnten Manganoxydulauflösungen bilden sich diese Krystalle von oxalsaurem Manganoxydul aber nicht; auch werden sie durch Schwefelsäure oder Chorwasserstoffsäure aufgelöst. — Die Auflösungen der oxalsauren Salze bringen in Auflösungen von Manganoxydul ebenfalls einen krystallinischen Absatz von oxalsaurem Manganoxydul hervor. Hat man zu einer verdünnten Manganoxydulauflösung eine Auflösung von Oxalsäure oder von einem oxalsauren Salze gesetzt und dadurch keinen Niederschlag erhalten, so entsteht dieser doch beim Zusetzen von Ammoniak. Enthält indessen die Manganoxydulauflösung Chlorammonium, oder ist sie sauer, oder ist die hinzugesetzte Menge der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes be-

trächtlich, so wird durch Ammoniak kein Niederschlag hervorgebracht; beim Zutritt der Luft indessen wird dann unlösliches dunkelbraunes Manganoxydhydrat gebildet.

Kohlensaure Baryterde fällt das Manganoxydul aus seinen Auflösungen nicht in der Kälte, wohl aber durch längeres Kochen.

Wird etwas braunes Bleisuperoxyd mit verdünnter Salpetersäure, welche frei von Chlorwasserstoffsäure sein muss, erhitzt, und setzt man alsdann etwas von einer Manganoxydulauflösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv purpurrothe Farbe durch erzeugte Uebermangansäure an. Selbst die kleinsten Mengen von aufgelöstem Manganoxydul werden auf diese Weise entdeckt, und unstreitig ist diese Probe die empfindlichste auf Mangan auf nassem Wege. (Crum).

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in neutralen Manganoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Röthliche hat und in freien Säuren auflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Manganoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Manganeisencyanid hervor, der sich in freien Säuren nicht auflöst.

Galläpfelaufguss erzeugt in neutralen Manganoxydulauflösungen keine Fällung.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Manganoxydulauflösungen einen fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan. Man muss die Farbe des Niederschlages bei kleinen Mengen erst beurtheilen, wenn er sich vollständig abgesetzt hat. Die Farbe erscheint, wenn das Reagens von stark gelber Farbe war, nicht fleischroth, sondern mehr gelblich weifs. Erst nach langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird es dann fleischroth, schneller aber, wenn er mit der Flüssigkeit erhitzt wird. Der Niederschlag ist unlöslich in einem Uebermaafs von Schwefelammonium. Er ist indessen in sehr vielem Wasser, wenn dasselbe auch Schwefelammonium enthält, nicht ganz unlöslich, so dass bisweilen Spuren von Manganoxydul aus Auflösungen nicht durch Schwefelammonium, besonders wenn dasselbe frisch bereitet und farblos ist, gefällt werden können. — Kommt der fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan mit der Luft in Berührung, z. B. wenn man ihn auf einem Filtrum sammelt, so oxydirt er sich bald auf der Oberfläche und wird nach kurzer Zeit braunschwarz. Von verdünnter

Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren wird das Schwefelmangan leicht aufgelöst. — Sehr geringe Spuren von Eisen im Manganoxydulsalz bewirken, dass der Niederschlag durch Schwefelammonium grau und selbst schwarz gefärbt erscheint.

Durch Schwefelwasserstoffwasser oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas wird in neutralen Manganoxydulauflösungen kein Niederschlag von Schwefelmangan hervorgebracht, wenn die darin enthaltene Säure nicht zu den sehr schwachen gehört. Es entsteht aber ein blasser, fleischrother Niederschlag von Schwefelmangan, sobald Ammoniak hinzugefügt wird. — Auch aus einer neutralen essigsauren Manganoxydulauflösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser anfangs keine Fällung erzeugt; nach einiger Zeit scheidet sich indessen etwas Schwefelmangan ab. Wird aber zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird niemals Schwefelmangan niedergeschlagen.

Von den in Wasser leicht auflöslichen Manganoxydulsalzen, welche keine organischen Säuren enthalten, kann ohne Zersetzung beim Zutritt der Luft nur das schwefelsaure Manganoxydul geglüht werden. Doch auch dieses verliert durch sehr starkes Glühen Schwefelsäure und löst sich dann nicht mehr ganz vollständig in Wasser auf.

Die Auflösungen der neutralen Manganoxydulsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die Verbindungen des Manganoxyduls mit Säuren, die im neutralen Zustande in Wasser unlöslich sind, werden durch freie Säuren, z. B. durch verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst. In diesen Auflösungen erkennt man die Gegenwart des Manganoxyduls, wenn man die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt hat, vorzüglich durch Schwefelammonium, wodurch der charakteristische gelblich-fleischrothe Niederschlag von Schwefelmangan gefällt wird. Durch Ammoniak wird das in Wasser unlösliche Manganoxydulsalz gewöhnlich mit seiner ihm eigenthümlichen weifsen Farbe gefällt, die aber beim Zusatz von Schwefelammonium fleischroth wird. Wenn das Manganoxydul mit einer Säure verbunden ist, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetall gefällt werden würde, z. B. mit Arseniksäure, so muss ein Ueberschuss von Schwefelammonium hinzugesetzt werden, in welchem diese als Schwefel-

metall sich auflöst, während das Schwefelmangan ungelöst bleibt.

Die Verbindungen des Manganoxyduls zeichnen sich durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr sehr aus. Vom Borax und Phosphorsalz werden sie, in der äufseren Flamme des Löthrohrs behandelt, mit amethystrother Farbe aufgelöst, welche Farbe vollständig in der inneren Flamme verschwindet, und in der äufseren wieder erscheint. Man kann diese Versuche auf Kohle, oder in einem zu einem Oehre gebogenen Platindraht anstellen. In der Boraxperle ist die amethystrothe Farbe in der äufseren Flamme weit intensiver, als im Phosphorsalze. Das Boraxglas kann durch einen starken Zusatz von Manganoxydulsalz undurchsichtig schwarz werden; aber in Fäden gezogen wird die amethystrothe Farbe deutlich sichtbar. Die Phosphorsalzperle hingegen bleibt immer durchsichtig, selbst bei einem starken Zusatz der Manganverbindung. Die farblose Perle in der inneren Flamme wird weit leichter durch Phosphorsalz erzeugt, als durch Borax. — Ist der Mangangehalt so unbedeutend, dass er weder dem Borax, noch dem Phosphorsalze im Oxydationsfeuer eine Amethystfarbe ertheilt, so muss man die Phosphorsalzperle, in welcher man eine hinreichende Menge der auf Mangan zu untersuchenden Substanz aufgelöst hat, im geschmolzenen Zustande mit einem Salpeterkrystall in Berührung bringen. Die Perle schäumt hierdurch auf, und nach der Abkühlung zeigt der Schaum nach dem gröfseren oder geringeren Mangangehalte der Substanz eine Amethyst- oder eine schwache Rosenfarbe.

Das entschiedenste Reagens vor dem Löthrohr indessen auf Mangan ist Soda. Man pulvert die auf Mangan zu prüfende Substanz möglichst fein, mengt das Pulver mit dem Doppelten oder dem Dreifachen von Soda und bringt das Gemenge auf dünnem Platinblech durch die Oxydationsflamme zum Schmelzen. Am besten ist es, den heifsesten Theil der Flamme auf die Rückseite des Bleches, wo die Probe liegt, zu leiten. Das Mangan löst sich in der Soda zu einer grünen Masse von mangansaurem Natron auf. Selbst wenn der Gehalt des Mangans in der Substanz nur $1/_{10}$ oder $1/_{100}$ Procent beträgt, erhält man mit Soda leicht eine grüne oder wenigstens blaugrüne Farbe. Bei einem sehr kleinen Mangangehalte ist es gut, zur Soda etwas Salpeter zu mengen, durch welchen alles Mangan leicht in Mangansäure verwandelt wird. Bei den geringsten Spuren von Mangan in der zu untersuchenden Substanz ist die geschmolzene

Masse nicht grün, sondern schwach bläulichgrün, und zwar erst nach dem Erkalten. (Berzelius und Plattner).

Durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium zeichnen sich die Auflösungen der Manganoxydulsalze so aus, dass sie nicht mit den Auflösungen alkalischer und erdiger Salze verwechselt werden können.

Nicht flüchtige organische Substanzen können die Fällung des Manganoxyduls durch Alkalien aus seiner Auflösung verhindern. Wenn also eine Manganoxydulauflösung solche organische Substanzen enthält, so fällt man das Oxydul am besten durch Schwefelammonium, und prüft den erhaltenen Niederschlag von Schwefelmangan vor dem Löthrohr. Ist Manganoxydul in einer festen oder breiartigen organischen Substanz enthalten, so braucht man nur etwas davon auf Platinblech durch die Flamme des Löthrohrs einzuäschern, und den Rückstand mit Soda auf Platinblech zu schmelzen.

Wird zu einer Manganoxydulauflösung Weinsteinsäure gesetzt, und darauf Ammoniak, so wird durch dasselbe keine Fällung von Manganoxydulhydrat bewirkt. In der Auflösung oxydirt sich durchs Stehen an der Luft das Oxydul zu Oxyd, wodurch jene dunkelbraun gefärbt wird, ohne dass aber ein Niederschlag entsteht, wenn auch überschüssiges Ammoniak vorhanden ist. Setzt man indessen zu einer Manganoxydulauflösung Weinsteinsäure und darauf eine Auflösung von kohlensaurem Natron, so entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag.

Manganoxyd, $\dddot{\text{Mn}}$.

Das Manganoxyd hat in seinem reinen Zustande eine schwarze, oder bei sehr feiner Vertheilung eine braune Farbe; das nicht zu feine Pulver desselben ist schwarz. Vom Wasserstoffgas wird es bei erhöhter Temperatur zu Manganoxydul reducirt. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die selbst in der Kälte nach Chlor riecht, weil das Chlorid fortwährend eine Neigung hat, sich in Chlorür zu verwandeln. Die dunkelbraune Farbe der Auflösung wird daher mit der Zeit von selbst immer heller, entfärbt sich end-

lich fast ganz, und enthält dann nur Chlorür. Wenn das Oxyd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, geschieht die Bildung des Chlorürs und das Verschwinden der Färbung schnell. Die gekochte Auflösung verhält sich nun gegen die Reagentien, wie eine Auflösung von Manganoxydul. Digerirt man das Oxyd mit Schwefelsäure, die etwas verdünnt ist, so löst es sich darin zu einer violetten Flüssigkeit auf, die durch Kochen unter Sauerstoffgasentwicklung nicht ganz so schnell, wie die chlorwasserstoffsaure Auflösung, zersetzt wird. Die Zersetzung geschieht aber leicht, wenn man die Auflösung erhitzt und eine nicht flüchtige organische Substanz, z. B. Zucker, hinzufügt. In Salpetersäure löst sich das Manganoxyd sehr wenig auf; wenn man aber Zucker oder andere organische Substanzen hinzufügt, so erfolgt die Auflösung, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, sehr schnell. Die Auflösung ist farblos und enthält Manganoxydul.

Die Auflösung des Manganchlorids, wenn sie nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure enthält, wird schon durch Verdünnung mit vielem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, und aus derselben Manganoxydhydrat abgeschieden.

Das Hydrat des Oxyds, das in der Natur vorkommt, ist dem Superoxyde ähnlich, und kann im Handel mit demselben verwechselt werden, da es im krystallinischen Zustande eine schwarze Farbe, wie das Superoxyd, hat, und nur bei feiner Vertheilung braun erscheint, wie das aus Auflösungen gefällte Manganoxydhydrat. Es unterscheidet sich jedoch vom Superoxyd dadurch, dass es auf unglasirtem Porcellan einen braunen Strich giebt, während der des Superoxyds schwarz ist; so wie auch dadurch, dass es beim Erhitzen in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, Wasserdämpfe entweichen lässt.

Durchs Erhitzen verwandelt sich das Oxyd und dessen Hydrat in Manganoxyd-Oxydul.

Vor dem Löthrohr verhält sich das Manganoxyd und dessen Verbindungen, wie das Manganoxydul und die Manganoxydulsalze.

Eine Auflösung von Kali bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat hervor. Die Gegenwart von Chlorammonium oder anderen ammoniakalischen Salzen hindert die Entstehung des Niederschlages weder bei diesem Reagens, noch bei den folgenden.

Ammoniak wirkt eben so.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali erzeugt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Manganoxyds einen braunen voluminösen Niederschlag von Manganoxydhydrat.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hat ebenfalls diese Wirkung.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der chlorwasserstoffsauren Manganoxydauflösung, wenn man diese so genau wie möglich durch Ammoniak neutralisirt hat, einen braunen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxyd hervor; dieser ist von hellerer Farbe und noch weit voluminöser als die Niederschläge, welche durch die vorher angeführten Reagentien erhalten werden.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keinen Niederschlag in der Manganoxydauflösung, doch entfärbt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit.

Kohlensaure Baryterde fällt das Manganoxyd aus seinen Auflösungen schon in der Kälte.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen graugrünlichen Niederschlag in der Manganoxydauflösung hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in derselben einen braunen Niederschlag wie in Manganoxydulauflösungen.

Schwefelammonium bewirkt in einer Manganoxydauflösung, die mit Ammoniak gesättigt ist, denselben fleischrothen Niederschlag von Schwefelmangan, wie in Manganoxydulauflösungen. Hat man die Manganoxydulauflösung mit Ammoniak übersättigt, und dadurch das Oxyd als einen dunkelbraunen Niederschlag gefällt, so färbt sich dieser beim Zusetzen von Schwefelammonium fleischroth und verwandelt sich in Schwefelmangan.

Durch Schwefelwasserstoffwasser oder einen Strom von Schwefelwasserstoffgas entsteht in Manganoxydauflösungen ein milchicht weifser Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel, während zugleich das Manganoxyd zu Oxydul reducirt wird.

Eine Verbindung von Manganoxydul mit Manganoxyd ($\dot{M}n + \ddot{M}n$) bildet sich, wenn kohlensaures Mangan-

oxydul, Manganoxyd, oder Mangansuperoxyd beim Zutritt der Luft sehr stark geglüht werden; auch kommt sie in der Natur vor. Sie ist von rothbrauner Farbe. An der Luft verändert sie sich nicht; durch Wasserstoffgas wird sie bei erhöhter Temperatur zu Manganoxydul reducirt; durchs Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie in Manganoxydul, das sich in der Säure auflöst, und in das Hydrat des Superoxyds zerlegt, das ungelöst bleibt. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Erhitzen daraus Manganoxyd auf und färbt sich violett; Chlorwasserstoffsäure verwandelt es beim Erhitzen unter Chlorentbindung in Chlorür.

Mangansuperoxyd, $\ddot{M}n$.

Das Superoxyd des Mangans ist schwarz, und die Krystalle desselben geben auf unglasirtem Porcellan einen rein schwarzen Strich. Beim Glühen wird das Mangansuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoffgas zuerst in Manganoxyd und endlich in Manganoxyd-Oxydul verwandelt, doch ist eine ziemlich starke Hitze erforderlich, um letzteres hervorzubringen, wenn der Versuch nicht beim Zutritt der Luft geschieht. Von Wasserstoffgas wird es bei erhöhter Temperatur zu Manganoxydul reducirt. Wenn das Superoxyd rein ist, so giebt es beim Erhitzen in einer Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, kein Wasser; zeigt sich dies, so enthielt das Superoxyd Manganoxydhydrat, was sehr häufig der Fall ist. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mangansuperoxyd in der Kälte, unter Entwicklung von Chlorgas, zu einer braunen Flüssigkeit auf, die Manganchlorid enthält; durchs Kochen verwandelt sich diese in Chlorür. Schneller geschieht diese Umwandlung durch einen Zusatz von einigen, besonders nicht flüchtigen organischen Substanzen, wie z. B. durch Zucker u. s. w.; doch wird, wenn von diesem zu viel hinzugesetzt worden, die Auflösung braun gefärbt. In Schwefelsäure löst es sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoffgas zu einer violetten Flüssigkeit auf, die Manganoxyd enthält. Bei längerem Erhitzen enthält dieselbe Manganoxydul und ist farblos. Verdünnte Schwefelsäure, so wie Salpetersäure, lösen selbst durchs Kochen sehr wenig vom Mangansuperoxyd auf. Ein Zusatz von Zucker oder anderen organischen Substanzen befördert die Auflösung unter Entwicklung von Kohlensäuregas ungemein, doch wird bei Einwirkung der Schwefelsäure auf die organischen Substanzen die Auflösung oft braun gefärbt. Sie

enthält Manganoxydul. Organische Säuren lösen das Superoxyd, unter Entwicklung von Kohlensäure, auf; die Auflösung enthält Oxydul. Eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali thut dies schon in der Kälte. Neutrale oxalsaure Salze bewirken erst durch Zusatz von Schwefelsäure, aber dann schon in der Kälte, eine Entwicklung von Kohlensäure; saures weinsteinsaures Kali aber erst in der Wärme; in diesem Falle bildet sich aufser entweichender Kohlensäure auch Ameisensäure.

Das Hydrat des Superoxyds, das verschiedene Mengen Wasser aufnehmen, und sich auf verschiedene Weise bilden kann, ist schwarz oder schwarzbraun. Es entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas und Wasser.

Mangansäure, $\dddot{\mathrm{Mn}}$.

Die Mangansäure ist noch nicht in ihrem reinen Zustande, sondern nur in ihren Verbindungen mit Basen dargestellt worden, diese entstehen, wenn Mangansuperoxyd mit starken Basen, z. B. mit Kalihydrat oder mit salpetersauren Salzen, wie z. B. mit salpetersaurem Kali oder Natron, geglüht wird; im ersteren Falle besonders beim Zutritt der Luft.

Die mangansauren Salze haben in ihrem festen Zustande eine so intensiv grüne Farbe, dass sie oft schwarz erscheinen. Sie verpuffen auf glühenden Kohlen und mit anderen leicht oxydirbaren Körpern. Nur die Verbindungen der Säure mit den Alkalien sind im Wasser auflöslich, die mit den alkalischen Erden, namentlich die mangansaure Baryterde, sind unauflöslich. Die Auflösungen des mangansauren Kali's und Natrons sind intensiv grün gefärbt. In diesen wird die Mangansäure sehr leicht zersetzt. Alle Säuren, auch die schwachen, färben die grünen Auflösungen der mangansauren Salze sogleich intensiv roth, indem sie die Mangansäure in Uebermangansäure verwandeln, während ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat sich abscheidet. Eine klare grüne Auflösung eines mangansauren Salzes, auch wenn sie verdünnt ist, bildet daher durch schwache Säuren nicht eine klare rothe Auflösung, sondern ist durch suspendirtes Superoxydhydrat trübe. Die entstandene Uebermangansäure wird dann mit der Zeit auf die Weise zersetzt, wie es weiter unten gezeigt werden wird.

Selbst eine reine Auflösung von mangansaurem Alkali in

blofsem Wasser wird auf die angeführte Weise in Uebermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat zersetzt, und zwar um so schneller, je verdünnter sie ist, und je leichter Kohlensäure aus der Luft sich mit dem Alkali verbinden kann.

Nur in einer Auflösung von Kalihydrat löst sich das mangansaure Kali ohne Veränderung auf, und erhält sich länger unzersetzt, als wenn es mit irgend einer anderen Flüssigkeit versetzt wird. Je verdünnter die Auflösung des mangansauren Kali's ist, um so mehr wird von der Kalilösung erfordert, um die Zersetzung zu verhindern, die dann doch nach einer gewissen Zeit eintritt.

Durch Ammoniak wird die Auflösung des mangansauren Kali's zuerst nicht entfärbt, wohl aber nach einiger Zeit unter Absetzung eines braunen Niederschlages. Wird hingegen die grüne Auflösung des mangansauren Kali's mit Auflösungen von ammoniakalischen Salzen, von Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammoniak versetzt, so erfolgt sogleich eine Bildung von übermangansaurem Salze, und die Flüssigkeit wird roth unter gleichzeitiger Bildung eines braunen Absatzes. Enthielt aber die Auflösung von mangansaurem Kali viel freies Kali, so wird nach dem Zusetzen eines ammoniakalischen Salzes die Flüssigkeit entweder nur schwach roth gefärbt, oder bald unter Absetzung eines braunen Niederschlages entfärbt.

Auflösungen von Kalisalzen, wie z. B. salpetersaures oder schwefelsaures Kali, haben diese Einwirkung nicht; sie verändern die grüne Farbe der Auflösung eben so wenig wie Kalihydrat.

Die Säuren, welche die rothe Auflösung des übermangansauren Kali's längere Zeit unzersetzt lassen, wie z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure im verdünnten Zustande, verändern, wie oben angeführt wurde, die grüne Auflösung des mangansauren Kali's in eine rothe von übermangansaurem Kali unter Bildung von braunem Mangansuperoxydhydrat. Enthält indessen die Salpetersäure auch nur Spuren von einer niedrigeren Oxydationsstufe des Stickstoffs, so findet eine schnelle Entfärbung statt (siehe unten bei der Uebermangansäure).

Eine Auflösung von schweflichter Säure und von schweflichtsauren Alkalien entfärbt die Auflösung des mangansauren Kali's sogleich gänzlich, ohne einen braunen Absatz zu hinterlassen. Phosphorichte Säure färbt die Auflösung roth und entfärbt sie sehr langsam.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure färbt, wie andere verdünnte Säuren, in den ersten Augenblicken die grüne Auflösung eines mangansauren Alkali's roth; bald darauf verändert sich die rothe Farbe unter Chlorentwicklung in eine dunkelbraune; die Auflösung enthält dann Manganchlorid, und wenn sie erhitzt wird, verwandelt sie sich wiederum, unter Chlorentwicklung, in eine farblose Auflösung von Manganchlorür.

Schwefelwasserstoffwasser entfärbt die grüne Auflösung des mangansauren Salzes sogleich; es bildet sich Schwefelmangan; zugleich setzt sich Schwefel ab, so dass der Niederderschlag weifs erscheint.

Schwefelammonium im Uebermaafs zu den Auflösungen der mangansauren Alkalien gesetzt, fällt aus ihnen Schwefelmangan. Ist das mangansaure Salz mit einer Spur von Eisen verunreinigt, so ist die Farbe desselben grünlich.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die mangansauren Verbindungen ähnlich wie Manganoxydul (S. 82). Die grüne Farbe, welche Soda erhält, wenn sie mit manganhaltigen Substanzen auf Platinblech geschmolzen wird, rührt von entstandenem mangansauren Natron her.

Die Umänderung der grünen Farbe der Auflösungen der mangansauren Salze durch verdünnte Säuren in eine rothe, die Entfärbung derselben durch schweflichte Säure und durch Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwicklung zeichnen jene Salze so aus, dass sie nicht mit anderen verwechselt werden können.

Die Mangansäure in den mangansauren Salzen wird fast durch alle organische Substanzen leicht zersetzt. Organische Säuren färben zwar die grünen Auflösungen der mangansauren Salze wie andere Säuren roth und bilden Uebermangansäure, doch reduciren sie diese bald unter Kohlensäureentwicklung zu niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans und endlich durch Erwärmung zu Manganoxydul. Eine Ausnahme macht die Essigsäure, durch welche die Reduction des entstandenen übermangansauren Salzes nicht erfolgt. Nicht saure organische Substanzen verhalten sich verschieden gegen die grüne Auflösung des mangansauren Kali's. Alkohol so wie andere Substanzen, welche geneigt sind, durch Oxydation Säuren zu bilden, färben, wie verdünnte Säuren, die Auflösung sogleich roth, und entfärben sie später. Bei einem Zusatze von Kali zu der grü-

nen Auflösung geschieht dies nicht. Zuckerauflösung hingegen verändert die grüne Auflösung anfangs nicht, reducirt sie aber nach einiger Zeit.

Uebermangansäure, $\dddot{\overline{Mn}}$.

Die Uebermangansäure, auf die Weise bereitet, dass man übermangansaure Baryterde in Wasser auflöst, und zu der Auflösung so viel verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, bis die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist, bildet eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit, welche eine aufserordentlich stark färbende Kraft hat, so dass sehr kleine Mengen derselben eine grofse Menge Wasser stark purpurroth färben können. Man kann die Säure nicht concentriren, da sie sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft langsam, schnell aber bei einer Temperatur von 30° bis 40° zersetzt, indem Sauerstoffgas entweicht, und sich Mangansuperoxydhydrat absetzt. Sie ist, wie sich hiernach schon von selbst versteht, nicht flüchtig (*Mitscherlich*). — Durch andere Darstellungsmethoden kann man die Uebermangansäure von mehr Beständigkeit darstellen, doch ist es ungewiss, ob sie dann rein ist.

Die Uebermangansäure bildet mit allen Basen Salze, welche im Wasser auflöslich sind; manche derselben sind indessen schwerlöslich. Im festen Zustande ist die Farbe dieser Salze dunkelrothbraun, beinahe schwarz; sie haben oft fast metallischen Glanz, namentlich das Kalisalz. Auf glühenden Kohlen, und mit anderen leicht oxydirbaren Körpern können sie verpuffen wie salpetersaure und chlorsaure Salze. Für sich erhitzt, verwandeln sich die reinen alkalischen übermangansauren Salze in mangansaure Salze und Mangansuperoxydalkali, während Sauerstoffgas entweicht.

Die Auflösungen der übermangansauren Salze sind intensiv purpurroth gefärbt, und haben wie die Auflösung der Säure eine stark färbende Kraft. Sie zersetzen sich in ihren Auflösungen in Wasser nur sehr allmälig, und behalten, selbst mit vielem Wasser verdünnt, sehr lange ihre rothe Farbe.

Eine Auflösung von übermangansaurem Kali mit einer Auflösung von *Kalihydrat* versetzt, wird nach und nach grün, und das um so früher, je concentrirter sie ist. Sehr verdünnte Auflösungen von übermangansaurem Alkali werden erst nach langer Zeit grün. Erhitzung befördert diese Umwandlung, bei

welcher keine Entwicklung von Sauerstoffgas wahrgenommen werden kann. Geschieht die Zerlegung allmälig, so nimmt die Menge des grünen mangansauren Kali's nach und nach in dem Maafse zu, wie die des rothen übermangansauren Salzes abnimmt, und bei diesem Uebergange bemerkt man eine Reihe von Farbenveränderungen, welche durch die Mischungen von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen entstehen. Setzt man eine Säure zur grünen Auflösung, so wird sie wiederum roth, indem sich Uebermangansäure unter Absetzung von Mangansuperoxydhydrat bildet.

Kohlensaures Kali oder Natron verwandeln die rothen Auflösungen des übermangansauren Kali's nicht in eine grüne von mangansaurem Kali. Eben so wirken die Auflösungen anderer neutraler Kalisalze.

Ammoniak bewirkt nach einiger Zeit eine Zersetzung der Auflösung der übermangansauren Salze, bildet eine braune Fällung und entfärbt die Flüssigkeit. Ammoniakalische Salze hingegen, wie Chlorammonium und schwefelsaures Ammoniak, verändern die rothe Auflösung der übermangansauren Alkalien nicht, und verhalten sich gegen dieselbe wie Auflösungen von Kalisalzen.

Werden die trockenen übermangansauren Salze mit Salpetersäure oder Schwefelsäure übergossen, so verwandeln sie sich unter Entbindung von Sauerstoffgas in Mangansuperoxydhydrat, oder beim Erwärmen in niedrigere Oxydationsstufen des Mangans. Werden aber die Auflösungen der übermangansauren Alkalien mit verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure behandelt, so behalten sie ihre rothe Farbe sehr lange, und verändern sich nicht dadurch. Ist in der Salpetersäure indessen auch nur die geringste Menge einer niedrigeren Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten, so findet eine Entfärbung statt.

Kocht man die Lösung eines übermangansauren Alkali's mit jenen verdünnten Säuren, so findet nach längerem Kochen unter Absetzung eines braunen Niederschlages eine theilweise Reduction der Uebermangansäure statt; dies ist indessen um so weniger der Fall, je verdünnter die Auflösung des übermangansauren Salzes gewesen war.

Eine Auflösung der schweflichten Säure oder eines schweflichtsauren Salzes zersetzt die Auflösungen der übermangansauren Alkalien sogleich, und entfärbt dieselben.

Eine Auflösung der phosphorichten Säure entfärbt in der Kälte die Auflösung des übermangansauren Kali's sogleich nicht; erst nach langer Zeit färbt sie dieselbe erst röthlich braun, und macht sie endlich farblos, ohne einen braunen Absatz zu bilden. Beim Erhitzen hingegen findet eine schnelle Entfärbung statt. Die Entfärbung erfolgt jedoch langsamer als durch schweflichte und salpetrichte Säure.

Durch Chlorwasserstoffsäure werden die Auflösungen der übermangansauren Alkalien leicht zersetzt. Es entwickelt sich viel Chlorgas. Ist die Auflösung des übermangansauren Salzes und die Säure sehr verdünnt, so behält in der Kälte jene die rothe Farbe längere Zeit; allmälig aber setzt sich an den Wänden und auf dem Boden Manganoxydhydrat ab. Beim Erhitzen entfärbt sich unter Chlorgasentwicklung die Auflösung vollkommen, es bildet sich kein Absatz und sie enthält dann Manganchlorür.

Schwefelwasserstoffwasser entfärbt die Auflösungen der übermangansauren Alkalien sogleich; es setzt sich Schwefelmangan ab, zugleich mit Schwefel, so dass der Niederschlag weifs erscheint.

Schwefelammonium im Uebermaafs zu den Auflösungen der übermangansauren Alkalien gesetzt, fällt aus ihnen fleischfarbenes Schwefelmangan.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die übermangansauren Salze wie Manganoxydul (S. 82).

Die intensiv purpurrothe Farbe der übermangansauren Salze in ihren Auflösungen, die leichte Zersetzbarkeit derselben durch schweflichte Säure, so wie durch Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwicklung, und ihr Verhalten vor dem Löthrohre zeichnen dieselben so aus, dass sie nicht mit anderen Verbindungen verwechselt werden können.

Die Auflösungen der übermangansauren Alkalien werden leicht durch organische Substanzen zersetzt. Nicht flüchtige organische Säuren, wie Weinsteinsäure und Traubensäure, in einem Ueberschuss von Kali aufgelöst, bewirken schnell eine vollkommene Zersetzung der Auflösung des übermangansauren Kali's, indem sie dieselbe vorübergehend grün färben. Citronensäure, in

Kalilauge aufgelöst, erhält die rothe Auflösung des übermangansauren Kali's lange unverändert, allmälig geht sie in die grüne von mangansaurem Kali über, die sich aber lange grün erhält. Essigsäure verändert die rothe Auflösung des übermangansauren Kali's eben so wenig wie verdünnte unorganische Säuren; Ameisensäure thut dies aber sehr bald; Alkohol entfärbt sie unter Absetzung von Manganoxydhydrat, Zucker zersetzt sie, indem er eine braune Auflösung bildet, aus welcher sich erst spät Manganoxydhydrat absetzt. Schon die Berührung mit Filtrirpapier bewirkt eine theilweise Reduction der Auflösungen der Uebermangansäure und ihrer Salze, und sie werden durch Filtration durch Papier, wenn auch nur im geringen Grade, zersetzt.

XX. Zink, Zn.

Die Farbe des Zinkes ist weifs mit einem Stich ins Bläuliche; es hat starken metallischen Glanz, und ein blättriges Gefüge, aber einen hakigen Bruch. Es lässt sich etwas biegen und selbst zu Blechen ausdehnen, besonders wenn es sehr rein ist; das gewöhnliche in dem Handel vorkommende unreine Zink lässt sich erst bei einer erhöhten Temperatur, die jedoch den Kochpunkt des Wassers nur etwas übersteigen muss, biegen und ausdehnen. Bei noch mehr erhöhter Temperatur, so wie auch in der Kälte, ist das Zink spröde. Das Zink schmilzt bei einer Temperatur von ungefähr 360°; in der Weifsglühhitze kocht es und kann dann destillirt werden. In trockener Luft verändert sich das Zink nicht. In Berührung mit Wasser und atmosphärischer Luft, die Kohlensäure enthält, erzeugt das Zink zuerst Zinkoxydhydrat; dies nimmt Kohlensäure auf und bildet eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlensaurem Zinkoxyd. In luftfreiem Wasser erhält sich das Zink sehr lange mit metallischer Oberfläche. Bei höherer Temperatur im geschmolzenen Zustande und beim Zutritt der Luft brennt das Zink mit stark blendender bläulich grüner Flamme, oxydirt sich stark auf der Oberfläche und entwickelt, besonders beim Umrühren, einen Rauch von Zinkoxyd, indem die entweichenden Dämpfe des metallischen Zinkes sich in der Luft oxydiren. Erhitzt man metallisches Zink vor dem Löthrohre auf Kohle, so entzündet

es sich bei starker Hitze und verbrennt mit hellgrüner Flamme und starkem Rauche, während Zinkoxyd die Kohle beschlägt. — Das specifische Gewicht des Zinkes ist 6,86 bis 7.

Das im Handel vorkommende Zink löst sich in Chlorwasserstoffsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur, unter starker Wasserstoffgasentwicklung, auf. Auch von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst, und zwar wenn dieselbe sehr verdünnt ist, unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas, ist sie stärker, unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zink in der Kälte leicht unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Dasselbe geschieht von fast allen in Wasser löslichen Säuren, auch von den organischen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind. Die Auflösungen enthalten Zinkoxyd mit der zur Auflösung angewandten Säure verbunden. Nur eine Auflösung von schweflichter Säure im Wasser löst das Zink ohne Gasentwicklung auf; es bildet sich dadurch unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd.

Auch Auflösungen von Kalihydrat und Ammoniak lösen das Zink langsam und unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflösungen enthalten Zinkoxyd.

Das reine destillirte Zink wird von allen Auflösungsmitteln weit schwerer aufgelöst als das im Handel vorkommende unreine Zink.

In allen Auflösungsmitteln wird die Auflösung des Zinkes sehr beschleunigt, wenn man zu jenen oft nur aufserordentlich geringe Mengen von gewissen Metallsalzen setzt. Am meisten wird die Auflösung beschleunigt, wenn man zu der zur Auflösung des Zinkes bestimmten Säure einige wenige Tropfen einer Platinchloridauflösung hinzufügt. Auch wenige Tropfen einer Auflösung von arsenichter Säure, von schwefelsaurem Kupferoxyd oder auch von Brechweinstein wirken sehr beschleunigend, so wie auch Auflösungen von Silberoxyd, Kobalt, Nickel, Zinn, Blei, Cadmium und Wismuth. Dagegen verzögern wenige Tropfen von Quecksilberchloridauflösung zur verdünnten Schwefelsäure hinzugefügt, die Auflösung des Zinkes ungemein; wird dieselbe aber zu Essigsäure gesetzt, so erfolgt keine verzögernde Wirkung.

In einer Atmosphäre von Chlorgas verwandelt sich das Zink beim Erhitzen in Zinkchlorid, das bei einer ziemlich hohen Temperatur flüchtig ist.

Bei Rothglühhitze zerlegt das Zink sehr leicht das Wasser

unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und es bildet sich ein krystallisirtes, sehr glänzendes Zinkoxyd.

Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Auflösungen in metallischem Zustande; einige wenige auch als Oxyd.

Zinkoxyd, Żn.

Im reinen Zustande ist das Zinkoxyd weifs; beim Erhitzen färbt es sich citronengelb, doch wird es beim Erkalten wiederum weifs. Bisweilen hat indessen auch nach dem Erkalten das reine Zinkoxyd eine blassgelbe Farbe, besonders wenn es sehr stark geglüht worden ist; in vielen Fällen aber rührt die gelbliche Farbe von einem Gehalte an Eisenoxyd her. — Es ist in der Hitze nicht flüchtig, und löst sich, auch nach starkem Glühen, in Säuren leicht auf. Wasserstoffgas reducirt das Zinkoxyd nicht bei einer Temperatur, bei welcher das Glas nicht schmilzt. Die Salze des Zinkoxyds sind vollkommen farblos; eben so auch die Auflösungen derselben.

Eine Auflösung von Kali bringt in den Auflösungen der Zinkoxydsalze einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Zinkoxydhydrat hervor, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels in der Kälte aufgelöst wird. Wird diese Auflösung längere Zeit gekocht, so wird aus derselben, besonders wenn man sie mit Wasser verdünnt hat, das Zinkoxyd fast vollständig niedergeschlagen. Uebergiefst man das gefällte Oxyd in der Kälte mit Kalilösung, so wird es nach und nach von derselben wieder aufgelöst. — Eine Auflösung von Chlorammonium bringt in der Auflösung des Zinkoxyds in Kali keine Fällung hervor. — Auch in einer sauren Auflösung wird das Zinkoxyd durch Kalilösung gefällt, aber im Ueberschuss derselben wieder aufgelöst.

Ammoniak bringt ebenfalls einen voluminösen Niederschlag von Zinkoxydhydrat in Zinkoxydauflösungen hervor, der in einem Ueberschuss von Ammoniak sehr leicht auflöslich ist. Wird diese Auflösung, besonders wenn sie mit Wasser verdünnt worden ist, längere Zeit gekocht, so wird dadurch das Zinkoxyd vollkommen niedergeschlagen. Uebergiefst man das gefällte Oxyd in der Kälte mit Ammoniak, so wird es nach und nach vollständig von demselben aufgelöst. — Ist eine Zinkoxydauflösung sehr sauer, so erfolgt in derselben durch Ammoniak keine Fällung.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali

oder Natron bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd, der durch keinen Ueberschuss des angewandten Fällungsmittels verschwindet; in einer Auflösung von Kalihydrat oder Ammoniak löst er sich hingegen auf. Enthält die Auflösung sehr viel Chlorammonium, so entsteht durch die Auflösung eines kohlensauren Alkali's in der Kälte keine Fällung; nach längerem Kochen bildet sich aber ein Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bringt, unter Entwicklung von Kohlensäure, einen weifsen Niederschlag hervor.

Durch eine Auflösung von Cyankalium entsteht in Zinkoxydauflösungen ein weifser Niederschlag von Cyanzink, der in einem Ueberschuss des Cyankaliums vollständig gelöst wird. In dieser Auflösung entsteht weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium eine Fällung von Schwefelzink.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Uederschuss von kohlensaurem Ammoniak auflöst. Durchs Kochen erfolgt in dieser Auflösung, besonders wenn sie mit Wasser verdünnt worden ist, eine Fällung von Zinkoxyd.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Zinkauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinkoxyd, der sich in Säuren, so wie auch in Kali und Ammoniak, auflöst. Setzt man zu einer Zinkoxydauflösung eine Auflösung von Chlorammonium und darauf Ammoniak, so erfolgt durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron keine Fällung. Hierdurch unterscheiden sich die Auflösungen des Zinkoxyds von denen der Talkerde.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinkoxyd, der bei längerem Stehen beträchtlicher wird. In sehr verdünnten Auflösungen entsteht zwar durch dieses Reagens sogleich kein Niederschlag, doch wird nach einiger Zeit eine Trübung sichtbar. Auch durch eine Auflösung von zweifach-oxalsaurem Kali entsteht ein Niederschlag. Der durch Oxalsäure in Zinkoxydauflösungen bewirkte Niederschlag ist in Kali und Ammoniak, so wie in Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren, auflöslich. Die Gegenwart von Chlorammonium hindert die Entstehung dieses Niederschlages nicht beträchtlich.

Kohlensaure Baryterde fällt das Zinkoxyd aus sei-

nen Auflösungen in der Kälte nicht, aber durch anhaltendes Kochen mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde kann das Zinkoxyd vollständig gefällt werden.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag in Zinkoxydauflösungen hervor, der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst. Ist die Auflösung sauer, so erscheint der Niederschlag durch Zersetzung des Ueberschusses des Reagens oft bläulich, und beim Erhitzen wird er oft stark blau gefärbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Zinkoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag, der in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Galläpfelaufguss bringt in neutralen Zinkoxydauflösungen keine Fällung hervor. — Enthält die Auflösung Spuren von Eisenoxyd, so entsteht sogleich durch Galläpfelaufguss eine blauschwarze Trübung. Enthält sie Spuren von Eisenoxydul, wie dies bei krystallisirten Zinkoxydsalzen oft der Fall ist, so entsteht durch Galläpfelaufguss sogleich keine Fällung; nach kurzer Zeit bildet sich indessen durch den Einfluss der Luft eine blauschwarze Trübung.

Schwefelammonium giebt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, der in einem Ueberschusse von Schwefelammonium, so wie in Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien, unlöslich ist. Enthielt die Auflösung auch nur eine Spur von Eisenoxyd, oder von Eisenoxydul, so ist die Farbe des Niederschlages graulich, und bei etwas gröfseren Mengen von Eisen schwarz.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in neutralen Zinkoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink; doch wird durch das Reagens nicht die ganze Menge des Zinkoxyds als Schwefelzink abgeschieden. In sauren Zinkoxydauflösungen entsteht dadurch keine Fällung, wenn die angewandte Säure nicht zu den schwachen gehört. — Nicht nur aus einer neutralen essigsauren Zinkoxydauflösung, sondern auch wenn dieselbe stark mit freier Essigsäure versetzt worden ist, wird das Zinkoxyd ganz vollständig als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffwasser niedergeschlagen; ist hingegen auch nur eine kleine Menge von einer starken unorganischen Säure in der Auflösung, so ist die Abscheidung des Zinkoxyds als Schwefelzink nicht vollständig.

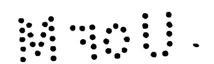
Alle in Wasser auflöslichen Zinkoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durchs Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr in Wasser auf; das schwefelsaure Zinkoxyd wird indessen, selbst durch sehr starkes Glühen, nur theilweise zersetzt. — Das Chlorzink ist beim starken Rothglühen flüchtig.

Die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Zinkoxyds sind in freien Säuren, z. B. in verdünnter Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure, löslich. Sättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak oder Kali, so wird dadurch die unlösliche Zinkoxydverbindung zwar gefällt, doch löst sie sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels gewöhnlich wieder auf. In einer solchen alkalischen Auflösung wird durch Schwefelammonium die ganze Menge des Zinkoxyds als weifses Schwefelzink gefällt. Hierdurch kann man sich am sichersten von der Gegenwart des Zinkoxyds in den in Wasser unlöslichen Zinkoxydverbindungen überzeugen, denn ein weifser Niederschlag, der aus einer klaren, stark alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelammonium gefällt wird, kann nur aus Schwefelzink bestehen.

Wird Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron geglüht, so wird durch Wasser aus der geschmolzenen Masse keine Spur des Zinkoxyds aufgelöst.

Durch das Löthrohr lassen sich die Salze des Zinkoxyds besonders dadurch gut entdecken, dass sie, auf Kohle, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, die Kohle mit einem weifsen Rauche von Zinkoxyd beschlagen. Auch ohne mit Soda gemengt zu werden, verschwindet das Zinkoxyd auf Kohle in der inneren Flamme des Löthrohrs nach und nach, während sich ein weifser Rauch rundumher auf die Kohle legt. Dieser Beschlag ist gelblich, so lange er warm ist, wird aber beim Erkalten vollständig weifs. Richtet man auf diesen Beschlag die Spitze der äufseren Flamme, so bleibt er, wenn aber die innere Flamme auf denselben geführt wird, so verschwindet er an den Stellen völlig, wo dieselbe mit ihm in Berührung gekommen ist. Der Grund dieser Erscheinungen ist der, dass durch die innere Flamme das Zinkoxyd zwar zu metallischem Zinke reducirt wird, sich aber sogleich verflüchtigt, daher nicht als metallisches Zink erkannt werden kann, und sich als Dampf oxydirt; das entstandene Zinkoxyd setzt sich als weifser



Beschlag auf die Kohle. — Auch das durch Schwefelammonium gefällte, und selbst das in der Natur als Zinkblende vorkommende Schwefelzink geben mit Soda gemengt, und mit der inneren Flamme behandelt, diesen Zinkbeschlag.

In Borax löst sich das Zinkoxyd in der äufseren Flamme leicht zu einem klaren farblosen Glase auf, das bei einem sehr grofsen Zusatz emailartig geflattert werden kann, und bei einem noch gröfseren während der Abkühlung von selbst emailartig wird. Bei einem nicht zu geringen Zusatz erscheint das Glas in der Wärme schwach gelb, aber bei der Abkühlung wieder farblos. — In der inneren Flamme wird auf Kohle das Oxyd nach und nach reducirt, das Metall verflüchtigt sich, und die Kohle beschlägt mit Zinkrauch. Auf Platindraht wird das gesättigte Glas beim ersten Anblasen unklar und graulich, nach längerem Blasen aber wieder klar.

In Phosphorsalz verhält sich das Zinkoxyd ähnlich wie im Borax.

Befeuchtet man das Zinkoxyd mit einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd, und erhitzt es in der äufseren Flamme, so nimmt es eine schöne grüne Farbe an, die jedoch erst nach dem völligen Erkalten richtig erkannt werden kann. Dasselbe geschieht auch, wenn man den auf Kohle erhaltenen Zinkrauch auf dieselbe Weise behandelt; es muss jedoch die Kobaltauflösung verdünnt angewandt werden, und man muss beim Glühen sich hüten, zu stark zu blasen, weil der Beschlag sich sonst von der Kohle ablöst, und daher mechanisch fortgeführt werden kann. Man kann jedoch dies dadurch verhüten, dass man die Stelle der Kohle, wo das Zinkoxyd sich absetzen wird, zuerst mit Kobaltauflösung befeuchtet, ehe man die Substanz mit dem Löthrohr behandelt. Ein einziger Tropfen von der Auflösung, den man mit dem Finger breit streicht, ist hinreichend, um noch einen ganz geringen Gehalt von Zink aufzufinden. Da man bei einem geringen Zinkgehalt genöthigt ist, die Substanz eine längere Zeit mit der Löthrohrflamme zu behandeln, so erglüht die mit Kobaltauflösung befeuchtete Stelle von selbst. Enthält die Probe aufser Zink noch Blei oder Wismuth, so verflüchtigen sich diese Oxyde gemeinschaftlich mit dem Zinkoxyd; jene werden aber durch die glühende Kohle reducirt und verflüchtigt, und das Zinkoxyd bleibt mit grüner Farbe zurück. — Die Substanz, die man auf Zink auf diese Weise prüft, darf indessen nicht Zinn und Antimon enthalten,

weil die Oxyde dieser Metalle durch Kobaltauflösung nach dem Glühen auch grün gefärbt werden, wenn gleich mit einer anderen Nüance der Farbe. (Plattner).

Die Zinkoxydsalze unterscheiden sich in ihren Auflösungen von denen der alkalischen Salze durch ihr Verhalten gegen kohlensaures Kali; von denen der Erdsalze dadurch, dass in den Auflösungen der Zinkoxydsalze in Kali oder Ammoniak durch Schwefelammonium ein weifser Niederschlag erzeugt wird, was selbst bei den Auflösungen der Thonerdesalze in Kali nicht der Fall ist.

Wenn eine Auflösung von Zinkoxyd nicht-flüchtige organische Substanzen enthält, so übersättigt man, um die Gegenwart des Zinkoxyds zu finden, die Auflösung mit Ammoniak, und filtrirt sie, wenn durch das Ammoniak ein Niederschlag entstehen sollte. Darauf setzt man Schwefelammonium zu der Auflösung, wodurch das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt wird; dies prüft man noch durch das Löthrohr, vorzüglich wenn der Niederschlag nicht weifs ist, sondern durch zugleich gefälltes Schwefeleisen grau oder schwarz erscheint. In festen oder breiartigen organischen Substanzen lässt sich eine kleine Menge von Zinkoxyd oft sehr schwer entdecken. Man muss dann die Substanzen mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali digeriren, und darauf filtriren. Die filtrirte Auflösung wird alsdann mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt, wie es so eben gezeigt worden ist. — Man kann vorher auch die organische Substanz verkohlen, doch darf man dazu nur eine geringe Hitze anwenden, damit das darin enthaltene Zinkoxyd nicht zu Zink reducirt und als solches verflüchtigt wird. Die verkohlte Masse digerirt man dann mit Salpetersäure und untersucht die Auflösung auf die so eben angegebene Weise.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, verhindert die Fällung des Zinkoxyds aus seiner Auflösung durch Alkalien weniger, als die der meisten anderen Metalloxyde.

XXI. Kobalt, Co.

Das Kobalt hat im metallischen Zustande eine graue Farbe; im fein zertheilten Zustande, in welchem man es häufiger erhält, ist es ein grauschwarzes Pulver. Es ist etwas dehnbar, doch wird es durch einen Gehalt von Kohle oder Arsenik spröde. Es schmilzt etwas schwerer als Eisen. Von den meisten Metallen unterscheidet es sich dadurch, dass es vom Magnete angezogen wird, obgleich schwächer als Eisen und Nickel, und dass es auch den angenommenen Magnetismus behält. An der Luft bleibt das Kobalt bei der gewöhnlichen Temperatur unverändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich. Wenn das metallische Kobalt durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoff als Pulver erhalten worden ist, entzündet es sich oft pyrophorisch beim Zutritt der Luft, besonders wenn bei seiner Reduction nicht eine starke Hitze angewandt worden ist. — Das specifische Gewicht des Kobalts ist 8,5 bis 8,7. Das Kobalt wird von Chlorwasserstoffsäure langsam aufgelöst; leichter im pulverförmigen Zustand. Es entwickelt sich bei der Auflösung Wasserstoffgas. Die Auflösung wird durch Concentration der Säure und durch Erwärmen beschleunigt. Salpetersäure löst das Kobalt unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas auf. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Kobalt beim Erhitzen unter Entwicklung von Wasserstoffgas, und von concentrirter unter Entwicklung von schweflichter Säure aufgelöst. Die Auflösungen des Kobalts in Säuren, auch die in Königswasser, enthalten Kobaltoxyd, oder das demselben entsprechende Chlorid. Sie sind roth, jedoch in sehr concentrirtem Zustande, vorzüglich wenn sie eine freie Säure enthalten, blau. Leitet man Chlorgas über fein zertheiltes Kobalt, und erhitzt dieses, so verwandelt es sich unter Lichtentwicklung in blaue Krystallschuppen von Kobaltchlorid.

Das Kobalt zersetzt bei Rothglühhitze zwar das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch minder leicht als das Eisen. Es wird dabei Kobaltoxyd gebildet.

Kobaltoxyd, $\dot{C}o$.

Die Farbe des Oxyds, wenn es kein Superoxyd enthält, und durch Glühen des Hydrats oder der Carbonate beim Aus-

schluss der atmosphärischen Luft erhalten worden ist, ist olivengrün; das Hydrat des Oxyds ist blassroth. Von Wasserstoffgas wird das Kobaltoxyd leicht bei erhöhter Temperatur reducirt. In Säuren löst es sich auf. Da es oft Superoxyd enthält, so entwickelt es häufig beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure einen Chlorgeruch. Die Salze des Kobalts sind, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, roth; im wasserfreien Zustande gewöhnlich blau. Ihre Auflösungen sind roth; sind sie indessen concentrirt und enthalten sie eine freie Säure, so sind sie blau oder grün, werden aber durch bloſse Verdünnung mit Wasser roth. In den festen Salzen des Kobaltoxyds, und auch in den Auflösungen derselben oxydirt sich das Oxyd beim Zutritt der Luft nicht höher.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der Kobaltoxydsalze einen blauen Niederschlag hervor, der durch Berührung mit der Luft grün oder schmutzig blaugrau wird, indem sich ein Theil des Oxyds in Sesquioxyd verwandelt. Beim Ausschluss der Luft wird der blaue Niederschlag, der eine basische Verbindung ist, von selbst schmutzig roth, und verändert sich in Oxydhydrat. Dies geschieht besonders beim Erhitzen, auch wenn der Luftzutritt nicht besonders abgehalten wird. Dieser blassrothe Niederschlag verändert sich an der Luft nicht merklich. Lässt man den blauen Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so bekommt er nach längerer Zeit auch in der Kälte eine blassrothe Farbe. Auf einem Filtrum gesammelt, wird der blaue Niederschlag bald grün. Im Uebermaaſs einer hinzugesetzten Auflösung von Kali ist das Kobaltoxydhydrat vollkommen unlöslich. — Enthält eine Kobaltchloridauflösung noch etwas Superchlorid, so wird der in ihr durch Kalihydratlösung erzeugte Niederschlag auch beim Kochen nicht schmutzig rosenroth, sondern ist dunkler gefärbt.

Etwas Ammoniak bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag der eine basische Verbindung ist. Beim Ausschluss der Luft geht derselbe nach längerer Digestion mit Ammoniak in Kobaltoxydhydrat über und wird rosenroth. Diese Veränderung erfordert weit längere Zeit, als bei der Fällung mit Kalihydrat nöthig ist. Beim Zutritt der Luft wird er grün. Wenn noch mehr Ammoniak hinzugesetzt wird, löst er sich zu einer röthlich-bräunlichen Flüssigkeit auf. Diese Auflösung wird beim Zutritt der Luft von der Oberfläche aus immer dunkler, und erscheint endlich braunroth; durch längeres Stehen

an der Luft, wenn Ammoniak entweicht, wird sie schön roth, aber durch einen neuen Zusatz von Ammoniak wird die braune Farbe wieder hergestellt. Die Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Kobaltsesquioxydhydrat in dem entstandenen ammoniakalischen Salze. Durchs Kochen scheidet sich aus der Lösung ein braunes Pulver ab, während der flüssige Theil fast farblos wird. Durch Kalilösung wird in derselben eine braune Fällung von Kobaltsesquioxydhydrat bewirkt. Ist aber in der Kobaltoxydauflösung Chlorammonium oder ein anderes ammoniakalisches Salz, so bleibt die Flüssigkeit nach einem Zusatze von Ammoniak röthlich-bräunlich gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht; sie färbt sich aber von der Oberfläche aus dunkler braunroth. Eine Auflösung von Kali bewirkt in einer solchen Auflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bringt in Kobaltoxydlösungen einen rosenrothen Niederschlag von basisch kohlensaurem Kobaltoxyd hervor. Dieser hat nicht einen Stich ins Fleischrothe, wie der durch Kalihydrat gebildete. Durchs Kochen wird derselbe entweder violett oder blau; in letzterem Falle war das kohlensaure Kali im Ueberschuss vorhanden. Die Farbe der Fällung geht ins Grüne über, wenn das Kochen einige Zeit an der Luft geschieht.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen rosenrothen Niederschlag von basisch kohlensaurem Kobaltoxyd; das Flüssige bleibt dabei röthlich gefärbt, und entfärbt sich erst nach sehr langer Zeit.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in Kobaltoxydauflösungen eine rothbraune Fällung hervor, die sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Die Auflösung hat eine grüne Farbe. Aus derselben fällt Chlorwasserstoffsäure einen weifsröthlichen Niederschlag, der in Kalihydratlösung auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen rothen Niederschlag von kohlensaurem Kobaltoxyd, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels und in einer Auflösung von Chlorammonium auflöslich ist. Die Auflösung hat eine rothe Farbe und wird beim Zutritt der Luft nicht braun, sondern röthet sich an der Oberfläche nur sehr wenig stärker, und zwar nach ziemlich langer Zeit. Enthält eine Kobaltoxydauflösung Chlorammonium, so erfolgt durch kohlensaures Ammoniak kein Niederschlag.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen blauen Niederschlag von phosphorsaurem Kobaltoxyd.

Eine Auflosung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Kobaltoxydauflösungen sogleich keine Trübung. Nach einiger Zeit entsteht aber ein weifser Niederschlag von oxalsaurem Kobaltoxyd, der nur einen schwachen Stich ins Röthliche hat; der Niederschlag wird nach und nach immer bedeutender, so dass nach längerer Zeit die darüber stehende Flüssigkeit beinahe farblos ist und kein Kobaltoxyd mehr aufgelöst enthält. — In Ammoniak löst sich das oxalsaure Kobaltoxyd auf; auch in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak ist es löslich, jedoch minder leicht und schnell. Aus der ammoniakalischen Lösung, die eine rosenrothe Farbe hat, setzt sich beim Zutritt der Luft erst nach aufserordentlich langer Zeit ein Niederschlag von oxalsaurem Kobaltoxyd ab.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte die Auflösungen des Kobaltoxyds nicht; bei langem und anhaltendem Kochen wird aber die ganze Menge des Kobaltoxyds gefällt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Kobaltoxydauflösungen einen grünen Niederschlag von Kobalteisencyanür, der später grau wird. In Chlorwasserstoffsäure ist er unlöslich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bildet in Kobaltoxydauflösungen einen dunkel braunrothen Niederschlag von Kobalteisencyanid, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist.

Galläpfelaufguss verursacht in den Auflösungen der Kobaltsalze keine Trübung.

Schwefelammonium bringt in neutralen Kobaltoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt hervor, der im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel unauflöslich ist, und sich aus demselben vollkommen absetzt. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure ist derselbe merkwürdiger Weise nicht löslich. In den Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien ist er ebenfalls unlöslich. Wird dieser Niederschlag mit einer Auflösung von Kali übergossen und damit gekocht, so bleibt derselbe fast immer ungelöst, nur bisweilen löst sich eine Spur in der Kalilösung auf, und färbt dieselbe blau. Diese Farbe verschwindet nach einiger Zeit, erscheint aber wieder durch neues Kochen.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas verursacht in neutralen Kobalt-

oxydauflösungen sogleich keine Fällung, wenn die Säure des Salzes nicht zu den sehr schwachen gehört. Die Auflösung wird nur etwas schwärzlich gefärbt, und nach längerer Zeit bildet sich ein sehr geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelkobalt. In einer sauren Kobaltoxydauflösung entsteht auch nach längerer Zeit nicht die geringste schwarze Trübung. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird das entstandene Schwefelkobalt nicht aufgelöst. Aus einer Auflösung von neutralem essigsauren Kobaltoxyd wird dieses Oxyd durch Schwefelwasserstoffwasser vollständig als Schwefelkobalt gefällt. Wird hingegen zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird nichts gefällt, und die ganze Menge des Oxyds bleibt nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser aufgelöst.

Alle in Wasser auflöslichen Kobaltoxydsalze werden beim Zutritt der Luft durch Glühen zersetzt, und lösen sich dann nicht vollständig in Wasser auf. Das schwefelsaure Kobaltoxyd wird indessen durch eine sehr starke Hitze nur theilweise zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Kobaltoxydsalze röthen das Lackmuspapier schwach.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kobaltoxyds sind fast alle in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, auflöslich. Sättigt man eine solche Auflösung mit Kali, oder besser noch mit Ammoniak, so wird dadurch die in Wasser unlösliche Kobaltoxydverbindung gefällt und gewöhnlich durch einen Ueberschuss von Ammoniak wieder aufgelöst. Wenn die Auflösung sehr sauer ist, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag, weil durch das entstandene ammoniakalische Salz die Fällung verhindert wird. Schwefelammonium bewirkt aber dann sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt. Hierdurch kann man sich am sichersten von der Gegenwart des Kobaltoxyds in einer Auflösung überzeugen; denn wenn in einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas keine Fällung entsteht, und in der neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium ein schwarzer Niederschlag gebildet wird, so kann dieser nur aus Schwefelkobalt oder Schwefelnickel, oder auch aus Schwefeleisen bestehen. Es wird weiter unten gezeigt werden, wodurch sich diese von einander unterscheiden.

Durch das Löthrohr können die Kobaltoxydsalze sehr leicht erkannt werden. Die kleinsten Mengen derselben färben Borax und Phosphorsalz in der inneren und äufseren Flamme

stark blau; durch etwas gröfsere Mengen wird das Glas so stark gefärbt, dass es schwarz erscheint. Man muss in diesem Falle die geschmolzene Perle platt drücken, um die blaue Farbe zu erkennen. Die Farbe des Kobaltglases erscheint nur beim Tageslicht schön blau; beim Kerzenlicht ist sie schmutzig violett. Das Boraxglas wird beim Flattern nicht unklar.

Enthält die Substanz neben Kobalt viel Mangan oder Eisen, so wird das Glas in der äufseren Flamme im ersten Falle violett, im letzteren grün. Behandelt man darauf das Glas mit der reducirenden Flamme, so verschwindet die Farbe des Mangans, die des Eisens verwandelt sich in ein Bouteillengrün, und das Glas wird dann entweder rein blau von Kobalt, oder grünlichblau von Kobalt und Eisen. (*Berzelius* und *Plattner*).

Durch Soda werden die Kobaltoxydsalze auf Kohle zu einem grauen, magnetischen Pulver reducirt, das metallisches Kobalt ist.

Die Auflösungen der Kobaltoxydsalze unterscheiden sich von allen den Salzen, von welchen im Vorhergehenden geredet worden ist, besonders durch den schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt, der in ihnen durch Schwefelammonium entsteht. In fester Gestalt können sie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre sehr leicht von anderen Substanzen unterschieden werden.

Viele nicht flüchtige *organische Substanzen*, wie z. B. Weinsteinsäure, verhindern die Fällung des Kobaltoxyds durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelammonium.

Kobaltsesquioxyd, $\overset{\cdots}{\overline{Co}}$.

Es hat, wenn es durchs Erhitzen des salpetersauren Kobaltoxyds bereitet worden ist, eine schwarze Farbe, und halbmetallischen Glanz. Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Kobaltoxyd. Es entwickelt bei starker Hitze Sauerstoffgas und verwandelt sich in eine Verbindung von Kobaltoxyd mit Sesquioxyd. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Sesquioxyd beim Kochen, unter Entwicklung von Chlorgas, auf.

Das Hydrat des Sesquioxyds ist ein dunkelbraunes, nach dem Trocknen fast schwarzes Pulver. Es kann bei gelinder Temperatur das Wasser aus ihm ausgetrieben werden; beim Glühen entwickelt es neben Wasser Sauerstoffgas. Schwefel-,

Salpeter- und Phosphorsäure lösen es auf, verwandeln es aber nach und nach in Oxyd, während Sauerstoffgas so langsam entwickelt wird, dass man das Entweichen desselben nicht gut bemerken kann. Chlorwasserstoffsäure löst es zu einer braunen Auflösung auf, aber die Auflösung riecht schon in der Kälte stark nach Chlor. Beim Erwärmen wird sie vollständig unter Chlorentwicklung in eine Auflösung von Chlorid verwandelt. Eine Auflösung von Oxalsäure löst das Hydrat unter Entwicklung von Kohlensäuregas auf; die Auflösung enthält Oxyd und Sesquioxyd. Nur die Essigsäure löst dasselbe langsam auf, ohne es zu reduciren; die Auflösung ist tief dunkelbraun gefärbt. Kalilösung und Auflösungen von kohlensauren Alkalien fällen aus der Auflösung Sesquioxydhydrat. Durch Ammoniak wird es ebenfalls braun, aber nicht vollständig gefällt. Kohlensaure Baryterde fällt das Hydrat daraus schon in der Kälte. Auch durchs Kochen scheidet sich aus derselben das Hydrat ab, und die Flüssigkeit wird farblos.

Verbindungen von Kobaltoxyd und Sesquioxyd bilden sich, wenn metallisches Kobalt, Kobaltoxyd, Kobaltchlorid oder ein Carbonat des Oxyds beim Zutritt der Luft, oder auch wenn das Sesquioxyd oder dessen Hydrat so lange geglüht werden, bis sie sich nicht mehr im Gewicht verändern. Erste Verbindung ist $4\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$, letztere $\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\overline{\mathrm{Co}}}$. (Beetz.) Sie zeigen gegen Reagentien die vereinigten Eigenschaften beider Oxyde. Die geringste Einmengung von Sesquioxyd im Oxyd kann man durch Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffsäure aus der Entwicklung von Chlor am Geruch entdecken.

XXII. Nickel, Ni.

Das metallische Nickel hat im geschmolzenen Zustande eine silberweifse, sich etwas ins Graue ziehende Farbe; es ist stark metallisch glänzend. Im fein zertheilten Zustande, in welchem man es durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas, oder durchs Glühen des oxalsauren Oxyds erhält, ist es grauschwarz. Das Nickel hat eine sehr grofse Härte, ist geschmeidig und strengflüssiger als Eisen. Es zeichnet sich vor den meisten Metallen dadurch aus, dass es magnetisch werden kann,

und den angenommenen Magnetismus behält. In der gewöhnlichen Temperatur wird es durch die atmosphärische Luft nicht verändert. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Nickel, aber langsam und unvollkommen; das Oxyd kann jedoch durch eine sehr hohe Temperatur ohne Zusatz eines Reductionsmittels wieder zu Metall reducirt werden, wenn man es im Kohlenfeuer glüht, weil es durch das sich bildende Kohlenoxydgas reducirt wird. Wenn das metallische Nickel durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas als Pulver erhalten worden ist, entzündet es sich oft pyrophorisch beim Zutritt der Luft, besonders wenn bei seiner Reduction eine schwache Hitze angewandt worden war. — Das specifische Gewicht des Nickels ist 8,3 bis 8,8.

Das Nickel wird von Chlorwasserstoffsäure, wenn diese nicht zu sehr verdünnt ist, besonders beim Erhitzen unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst; die Auflösung erfolgt indessen langsam, und enthält Nickelchlorid. Von Salpetersäure wird das Nickel unter Stickstoffoxydgasentwicklung leicht aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch etwas schwierig auf. Die Auflösungen des Nickels in Säuren, selbst die in Königswasser, enthalten Oxyd oder Chlorid, und sind dadurch grün gefärbt. Erhitzt man fein zertheiltes metallisches Nickel in einer Atmosphäre von Chlorgas, so findet eine lebhafte Feuererscheinung statt, und es entsteht Nickelchlorid. Dieses bildet gelbe krystallinische Schuppen, die sich weich und talkartig anfühlen, und bei erhöhter Temperatur sublimiren lassen. Im Anfange scheinen sie unlöslich im Wasser zu sein; bleiben sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so werden sie grün und lösen sich dann im Wasser auf.

Das Nickel zersetzt bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Nickeloxyd, jedoch ziemlich langsam.

Nickeloxyd, $\dot{Ni}$.

Im reinen Zustande ist es dunkelgrau gefärbt, es ist nicht magnetisch; als Hydrat hat es eine grüne Farbe. Es löst sich in Säuren auch nach dem Glühen leicht auf, die Auflösung hat eine grüne Farbe. Nur das bisweilen im Garkupfer enthaltene Nickeloxyd ist in Säuren ganz unauflöslich. Vom Wasserstoffgas

wird das Nickeloxyd bei erhöhter Temperatur sehr leicht reducirt. Die Salze des Nickeloxyds sind, wenn sie Krystallwasser enthalten, grün, im wasserfreien Zustande hingegen gewöhnlich gelb. Die Auflösungen der Nickeloxydsalze sind grün.

Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt in den Auflösungen der auflöslichen Nickeloxydsalze einen apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydhydrat, der unauflöslich in überschüssig hinzugesetztem Kali ist, und durch den Zutritt des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft nicht höher oxydirt oder verändert wird.

Ammoniak, in ganz geringer Menge zu Nickeloxydauflösungen gesetzt, verursacht eine sehr unbedeutende grüne Trübung, die durch eine gröfsere Menge von Ammoniak aber sehr schnell verschwindet; die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe mit einem Stich ins Violette. Die Farbe der ammoniakalischen Auflösung ist oft im Anfange, besonders bei nicht sehr concentrirten Auflösungen, nichts weniger als deutlich blau; sie erlangt dann erst eine schöne blaue Farbe bei längerem Stehen an der Luft, bisweilen erst nach einigen Tagen. Die Farbe der ammoniakalischen Auflösung ist reiner blau, wenn die Nickeloxydauflösung vor dem Zusatze des Ammoniaks neutral war, und keine ammoniakalischen Salze enthielt. Ist dies der Fall gewesen, so ist die Farbe der ammoniakalischen Lösung mehr violett. — Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in dieser ammoniakalischen Lösung einen apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydhydrat hervor. Je mehr indessen die Auflösung ammoniakalische Salze oder freies Ammoniak enthält, eine desto gröfsere Menge von Kalihydrat ist erforderlich, um das Nickeloxyd zu fällen. War in der Nickeloxydauflösung etwas Kobaltoxyd, so zeigt sich jetzt die Gegenwart desselben durch eine rosenrothe Farbe der über dem gefällten Nickeloxyd stehenden Flüssigkeit, indem das Kobaltoxyd aus einer ammoniakalischen Auflösung durch Kalihydrat nicht gefällt wird. (S. 103).

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bringt in Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag von basisch kohlensaurem Nickeloxyd hervor, der eine lichtere Farbe hat, als der, welcher durch Kali in denselben gebildet wird.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt ebenfalls in Nickeloxydauflösungen einen lichten apfelgrünen Niederschlag von basisch kohlensaurem Nickeloxyd, während etwas Kohlensäuregas entweicht.

Eine Auflösung von Cyankalium giebt in den Nickeloxydauflösungen einen weifslich grünen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig auflöst. Aus der wenig gefärbten Auflösung fällt Chlorwasserstoffsäure einen grünlich weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in neutralen Nickeloxydauflösungen einen apfelgrünen Niederschlag von kohlensaurem Nickeloxyd, der durch mehr hinzugesetztes kohlensaures Ammoniak zu einer blaugrünen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Nickeloxyd hervor, der einen Stich ins Grüne hat.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen sogleich keine Fällung. Nach einiger Zeit entsteht indessen ein weifsgrünlicher Niederschlag von oxalsaurem Nickeloxyd, der sich bei längerem Stehen sehr vermehrt, so dass die darüber stehende Flüssigkeit farblos wird und kein Nickeloxyd mehr enthält. — In Ammoniak löst sich das oxalsaure Nickeloxyd auf; die ammoniakalische Auflösung erhält aber die charakteristische blaue Farbe erst nach langer Zeit, etwas schneller wenn eine Auflösung von Chlorammonium hinzugefügt wird. Nach längerer Zeit setzt sich ein weifslich grüner Niederschlag von oxalsaurem Nickeloxyd ab. Enthielt das oxalsaure Nickeloxyd eine, wenn auch aufserordentlich geringe Beimengung von Kobaltoxyd, so zeigt sich diese in der ammoniakalischen Lösung der oxalsauren Salze, wenn die Lösung der Luft ausgesetzt wird. Es fällt dadurch zuerst oxalsaures Nickeloxyd und da das oxalsaure Kobaltoxyd weit länger aufgelöst bleibt, so erhält man nach Absonderung der ersteren eine rosenrothe Flüssigkeit, selbst von den kleinsten Mengen des eingemengten Kobaltoxyds. Das oxalsaure Kobaltoxyd setzt sich erst nach sehr langer Zeit ab. (S. 104). Auf nassem Wege kann man auf keine andere Weise so kleine Mengen von Kobaltoxyd im Nickeloxyd entdecken.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte das Nickeloxyd nicht aus seinen Auflösungen. Kocht man aber eine Nickeloxydauflösung lange und anhaltend mit kohlensaurer Baryterde, so wird endlich das Nickeloxyd fast ganz vollständig gefällt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Nickeloxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Nickeleisencyanür hervor, der einen Stich ins Grüne hat und in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Nickeloxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Nickeleisencyanid, der in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist.

Galläpfelaufguss verursacht in den Auflösungen der Nickelsalze keine Trübung.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Nickeloxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelnickel; die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt dabei schwarz oder dunkelbraun gefärbt. Im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel, so wie in Alkalien, ist dieser Niederschlag nicht ganz unlöslich, weshalb die von ihm getrennte Flüssigkeit eine dunkle Farbe von etwas aufgelöstem Schwefelnickel behält. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird das Schwefelnickel nicht aufgelöst.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas verursacht in neutralen Nickeloxydauflösungen, wenigstens wenn die Säure in ihnen nicht zu den schwachen gehört, sogleich keine Fällung. Die Auflösung färbt sich etwas schwärzlich, und erst nach längerer Zeit entsteht ein sehr geringer schwarzer Niederschlag von Schwefelnickel. Ist die Auflösung sauer, so erfolgt auch nach langer Zeit keine Trübung. — Eine Auflösung von Nickeloxyd in Essigsäure verhält sich gegen Schwefelwasserstoffwasser wie eine essigsaure Kobaltoxydauflösung gegen dasselbe. (S. 105).

Alle in Wasser auflösliche Nickeloxydsalze werden durchs Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt, und lösen sich dann nicht mehr vollständig in Wasser auf. Das schwefelsaure Nickeloxyd wird von ihnen durch eine starke Hitze am schwierigsten zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Nickeloxydsalze röthen das Lackmuspapier schwach.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Nickeloxyds lösen sich fast alle in Säuren, z. B. in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure, auf. Uebersättigt man eine solche Auflösung mit Ammoniak, so wird das Salz nicht gefällt, sondern durch einen Ueberschuss des Ammoniaks aufgelöst; die Auflösung nimmt, wenn sie nicht zu sehr verdünnt worden ist, eine blaue

Farbe an, wodurch sich die Gegenwart des Nickeloxyds sogleich erweist. Es ist auch hier zu bemerken, dass die ammoniakalische Auflösung im Anfange oft nur wenig blau gefärbt sein kann, besonders wenn dieselbe verdünnt ist, und dass die intensivere blaue Farbe erst nach einiger Zeit sich zeigt.

Durch das Löthrohr können die Nickeloxydsalze daran erkannt werden, dass sie dem Borax in der äufseren Flamme eine röthliche Farbe mittheilen, deren Intensität beim Erkalten allmälig abnimmt, bis sie endlich oft ganz verschwindet. Phosphorsalz verhält sich in der äufseren Flamme ähnlich dem Borax. In dem Boraxglase, nicht aber im Phosphorsalzglase, wird in der inneren Flamme das Oxyd reducirt und durch fein zertheiltes metallisches Nickel grau gefärbt. Bei fortgesetztem Blasen sintert das reducirte Nickel zusammen, ohne zu einem Korne zu schmelzen, und das Glas wird farblos. Auf Kohle, und vorzüglich durch einen Zusatz von Zinn geschieht die Reduction noch schneller, und das reducirte Nickel vereinigt sich mit dem Zinn zu einem Korne. — Enthält das Nickeloxyd Kobaltoxyd, so kann dessen Gegenwart nach der Reduction des Nickels durch die blaue Farbe der Perle erkannt werden. — Durch Soda werden die Salze des Nickeloxyds auf Kohle zu einem weifsen, metallischen, magnetischen Pulver reducirt.

Es ist leichter, durch das Löthrohr die Gegenwart kleiner Mengen vom Kobaltoxyd im Nickeloxyd, als umgekehrt kleine Mengen vom Nickeloxyd im Kobaltoxyd zu finden. Nach Plattner geschieht letzteres am besten auf folgende Weise: Das zu untersuchende Kobaltoxyd wird im Boraxglas bis zur Sättigung und völligen Undurchsichtigkeit auf Platindraht aufgelöst; man stöfst die Perle ab und je nachdem man mehr oder weniger Nickeloxyd im Kobaltoxyd vermuthet, werden noch ein oder zwei dergleichen Perlen bereitet. Diese schmelzt man in einem kleinen auf der Kohle gemachten Grübchen mit einem reinen Goldkörnchen von etwa 50 Milligrammen so lange im Reductionsfeuer, bis man überzeugt ist, dass alles Nickeloxyd aus dem Glase der vereinigten Perlen zu Metall reducirt ist. Während man das Glas mit der Reductionsflamme behandelt, lässt man das flüssige Goldkorn durch behutsames Drehen der Kohle von einer Stelle des Glases zur anderen fliefsen, und sammelt so die reducirten Nickeltheilchen auf. Nach dem Erkalten wird das Goldkorn auf dem Ambos durch den Hammer von der Schlacke befreit. Es hat von einer geringen Beimengung von Nickel eine

mehr oder weniger graue Farbe bekommen, und zeigt sich unter dem Hammer etwas härter als reines Gold. Man behandelt es mit Phosphorsalz auf Kohle im Oxydationsfeuer. War das Boraxglas nicht mit Kobaltoxyd übersättigt, so dass sich von demselben nicht auch ein Theil reduciren konnte, so bekommt man eine Glasperle, welche nur von Nickeloxyd gefärbt, und daher, so lange sie heifs ist, braunroth, und nach dem Erkalten röthlichgelb erscheint. War hingegen etwas Kobaltoxyd mit reducirt, so bekommt man, da das Kobalt sich früher oxydirt als das Nickel, entweder nur eine blaue Perle, die von Kobaltoxyd allein gefärbt ist, oder eine grüne Perle, wenn etwas Nickel mit oxydirt wurde. In beiden Fällen trennt man das Glas vom Goldkorne, und behandelt letzteres mit einer anderen Phosphorsalzperle im Oxydationsfeuer so lange, bis das Glas gefärbt erscheint. Hat man im Anfange die Boraxperle nicht zu sehr übersättigt, so bekommt man dann nur ein von Nickeloxyd gefärbtes Glas, wenn auch nur eine Spur vom Nickeloxyde im Kobaltoxyde zugegen war. War es frei davon, so bleibt die Phosphorsalzperle vollkommen farblos. — Das Goldkorn, wenn es nach der Behandlung mit Phosphorsalz noch nickelhaltig ist, kann mit etwas weichem Blei auf Kohle zusammengeschmolzen und auf Knochenasche abgetrieben werden, wodurch es wieder rein erhalten wird.

Die Auflösungen der Nickeloxydsalze unterscheiden sich von denen der vorher abgehandelten Salze, Kobaltoxydauflösungen ausgenommen, durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium. Von den Kobaltoxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, und durch das Verhalten der ammoniakalischen Auflösungen gegen Kali.

Sehr viele nicht flüchtige organische Substanzen, besonders Weinsteinsäure, verhindern die Fällung des Nickeloxyds durch Alkalien, aber nicht die durch Schwefelammonium.

Nickelsesquioxyd, $\dddot{\overline{Ni}}$.

Dies ist schwarz von Farbe, entwickelt beim Glühen Sauerstoffgas, und verwandelt sich dadurch in Oxyd. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von

Chlorgas, von anderen Säuren unter Entwicklung von Sauerstoffgas aufgelöst. Vor dem Löthrohr verhält es sich wie Nickeloxyd. — Das Hydrat des Sesquioxyds ist ebenfalls schwarz.

Das Sesquioxyd des Nickels und dessen Hydrat werden leichter zu Oxyd reducirt, als dies beim Sesquioxyd des Kobalts und des Hydrats desselben der Fall ist. Essigsäure löst das Nickelsesquioxydhydrat nach und nach auf, aber die Auflösung enthält Nickeloxyd.

XXIII. Eisen, Fe.

Das Eisen ist im metallischen Zustande hellgrau; im ganz reinen Zustande ist seine Farbe beinahe weifs. Mit Kohle verbunden (Roheisen, Gusseisen) ist die Farbe bald dunkler, bald heller. Mit wenig Kohle verbunden (Stahl), ist die Farbe heller, als die des gewöhnlichen fast reinen Eisens (Stabeisen), das zwar auch noch Kohle aber nur in höchst geringer Menge enthält. Das Eisen hat starken Metallglanz; es ist hart, geschmeidig und hat einen hakigen Bruch. Der Stahl ist noch härter als das Eisen, vorzüglich wenn er erhitzt und darauf rasch abgekühlt worden ist; er hat einen feinkörnigen Bruch. Das Gusseisen ist hart und spröde, besonders wenn es weifs von Farbe ist; das graue Gusseisen ist weniger spröde. Das weifse Gusseisen hat einen krystallinischen Bruch, das graue ist körnig. Alle Arten des Eisens werden vom Magnete angezogen, doch behält eigentlich nur der Stahl den Magnetismus lange. Hierdurch unterscheidet sich das Eisen von allen anderen Metallen, aufser vom Kobalt und Nickel. Das Eisen ist äufserst schwer schmelzbar, doch ist der Stahl leichter schmelzbar als das Stabeisen, und das Gusseisen leichter schmelzbar als Stahl.

Bei der gewöhnlichen Temperatur verändert sich das Eisen an der Luft nicht, wenn diese trocken ist; auch in feuchter Luft bleibt das Eisen metallisch, doch oxydirt es sich leicht, wenn sich Wasser in flüssiger Form auf das Eisen absetzen kann, was auf der Oberfläche und besonders in Rissen und Unebenheiten in der Masse des Eisens geschieht, von wo aus das Eisen rostet, das heifst, sich in Eisenoxydhydrat verwandelt. Enthält das Eisen einen dünnen Ueberzug von Hammerschlag, so bildet sich das Oxydhydrat nach sehr kurzer Zeit.

Beim Glühen an der Luft wird das Eisen oxydirt, indem es sich dabei mit einer Schicht (Hammerschlag), die aus Verbindungen von Oxydul und Oxyd besteht, bedeckt. Erhitzt man das Eisen beim Zutritt der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum Weifsglühen, so verbrennt es unter Funkensprühen; das verbrannte Eisen ist geschmolzen und besteht ebenfalls aus Oxydul und Oxyd. Wird metallisches Eisen durch Reduction des Oxyds vermittelst Wasserstoffgas bei möglichst schwacher Hitze reducirt, so entzündet es sich pyrophorisch beim Zutritt der Luft.

Das specifische Gewicht des Stabeisens ist 7,7.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung leicht auf; die Auflösung enthält Eisenchlorür. Kohlehaltige Eisenarten entwickeln bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein widrig riechendes Wasserstoffgas; auch bleibt nach der Auflösung eines solchen Eisens ein brauner, kohlehaltiger Rückstand. Salpetersäure von grofser Verdünnung löst alle Arten des Eisens auf. Bei der Auflösung in der Kälte enthält dieselbe Eisenoxydul so wie auch salpetersaures Ammoniak; wird hingegen das Eisen in erwärmter Säure aufgelöst, so enthält die Auflösung nur Oxyd. Im ersten Falle entweicht oft Stickstoffoxydul-, im letzten Falle Stickstoffoxydgas. Bei der Auflösung der kohlehaltigen Eisenarten in verdünnter Salpetersäure, wobei aufser Stickstoffoxydgas auch Kohlensäuregas entwickelt wird, bleibt eine braune weiche Substanz ungelöst zurück, die in Säuren unauflöslich ist, aber in Alkalien zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst wird und grofse Aehnlichkeit mit dem Humin hat. Kommt eine starke Salpetersäure von einem specifischen Gewicht von 1,5 bis 1,35, die salpetrichte Säure enthält, mit Eisen in Berührung, so wird es oft nicht aufgelöst, und in den Zustand versetzt, den man den passiven nennt. Dieser passive Zustand entsteht durch Glühen, durch Eintauchen in starke Salpetersäure, und augenblickliches Herausnehmen, oder wenn man das Eisen einige Augenblicke in Berührung mit dem positiven Pole einer elektrischen Säule gebracht hat. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Eisen, unter Entwicklung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Eisenoxyd. In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Eisen, unter Wasserstoffgasentwicklung, leicht auf; die Auflösung enthält Eisenoxydul. Bei der Auflösung kohlehaltiger Eisenarten in verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich wie bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein stinkendes Wasserstoffgas,

und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Aehnlich der verdünnten Schwefelsäure wirken fast alle übrigen in Wasser löslichen Säuren. Der Rückstand, den die kohlehaltigen Eisenarten bei der Auflösung in Säuren hinterlassen, enthält oft Kieselsäure. Leitet man Chlorgas über erhitztes Eisen, so wird dies bei hinreichender Menge des Chlors unter Lichtentwicklung in Eisenchlorid verwandelt, das sich sublimiren lässt.

Das Eisen zersetzt sehr leicht bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von magnetischem Oxyd-Oxydul.

Eisenoxydul, $\dot{Fe}$.

Dies ist im reinen Zustande unbekannt; auch das Hydrat desselben kann man im trocknen Zustande nur mit Schwierigkeit darstellen, weil es sich, vorzüglich auf der Oberfläche, sehr leicht an der Luft höher oxydirt. Frisch bereitet ist dasselbe weifs und nicht magnetisch. Das Oxydul ist nicht nur in den Auflösungen von Eisenoxydulsalzen enthalten, sondern bildet sich auch, wenn Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder anderen Säuren aufgelöst wird, was unter Wasserstoffgasentwicklung geschieht. Die Salze des Eisenoxyduls haben, wenn sie wasserfrei sind, eine weifse, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, eine grünliche oder schwach bläuliche Farbe. Schon im festen Zustande haben sie oft eine Neigung, sich höher zu oxydiren und auf der Oberfläche ein gelbliches Pulver von einem basischen Oxydsalze zu erzeugen. Es ist dies weniger der Fall, wenn die Salze aus einer sauren Auflösung sich durch Krystallisation abgeschieden haben. In Auflösungen oxydiren sich die Eisenoxydulsalze beim Zutritt der Luft weit leichter, und setzen, wenn sie neutral sind, ein gelbes Pulver von einem basischen Eisenoxydsalze ab; die Auflösung enthält ebenfalls neben Oxydul mehr oder weniger Oxyd.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in Eisenoxydulauflösungen einen voluminösen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat hervor, der im Anfange, wenn bei der Fällung so viel wie möglich der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten worden ist, fast weifs erscheint, nach sehr kurzer Zeit aber durch Oxydation grau, und dann grün wird; da, wo er in Berührung mit atmosphärischer Luft ist, wird er noch dunkler grün und endlich rothbraun. Filtrirt man den grünen Niederschlag, so wird

er auf dem Filtrum, wo er sehr viel Berührung mit der Luft hat, bald auf der Oberfläche rothbraun. — Wenn Ammoniaksalze in der Eisenoxydulauflösung enthalten sind, so wird in der Kälte nicht die ganze Menge des Eisenoxyduls durch Kali gefällt.

Ammoniak bewirkt in Eisenoxydulauflösungen ähnliche Erscheinungen wie Kalihydrat. Hat man zu der Auflösung des Eisenoxyduls eine hinreichende Menge einer Auflösung von Chlorammonium gesetzt, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag von Eisenoxydulhydrat; bei Berührung mit der Luft scheiden sich aber rothbraune Flocken von Eisenoxydhydrat ab. Setzt man indessen zur Eisenoxydulauflösung Ammoniak und dann erst eine Auflösung von Chlorammonium, so wird viel von dem entstandenen Niederschlage aufgelöst; doch bleibt eine dunkelgrüne Fällung ungelöst.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bringt in Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von basisch kohlensaurem Eisenoxydul hervor. Dieser Niederschlag wird später grün wie der, welcher durch eine Auflösung von Kalihydrat oder Ammoniak entsteht. Auf der Oberfläche wird er wie jener rothbraun. Eine Auflösung von Chlorammonium löst diesen Niederschlag zwar auf, doch entsteht dann ein dunkelgrüner Niederschlag, der an der Oberfläche der Flüssigkeit rothbraun wird.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt in Eisenoxydulauflösungen, unter Entweichen von Kohlensäuregas, einen weifsen Niederschlag von basisch kohlensaurem Eisenoxydul.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in Eisenoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich nicht ganz vollständig in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Auch in Kalihydratlösung ist er gewöhnlich nicht ganz vollständig auflöslich. Die filtrirte Auflösung, die Kaliumeisencyanür enthält, giebt mit Schwefelammonium keine Fällung von Schwefeleisen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydulauflösungen eben so wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul hervor, der bei Berührung mit der Luft erst nach längerer Zeit blaugrünlich wird.

Auflösungen von Oxalsäure und saurem oxalsauren Kali färben Eisenoxydulauflösungen sogleich gelb, und bewirken in denselben nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul, der durch ein Uebermaafs von hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Neutrale oxalsaure Alkalien geben sogleich und noch deutlicher diesen Niederschlag.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte das Eisenoxydul nicht aus seinen Auflösungen, wohl aber beim Kochen, und dann ganz vollständig.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Eisenoxydulauflösungen einen Niederschlag hervor, der beim völligen Ausschluss der Luft im ersten Augenblicke weifs sein würde, aber sonst immer hellblau erscheint. Bei längerem Stehen wird er von der Oberfläche aus, wo er in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft kommt, dunkelblau. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich nicht auf.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Eisenoxydulauflösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid (Berlinerblau), der in Säuren unlöslich ist und lange suspendirt bleibt. Bei einem zu kleinen Gehalt von Kaliumeisencyanid, und bei Anwesenheit zu grofser Mengen der Eisenoxydulauflösung erscheint der Niederschlag grün.

Galläpfelaufguss giebt in neutralen Eisenoxydulauflösungen, welche ganz frei von Eisenoxyd sind, keine Fällung. Enthalten dieselben indessen auch nur sehr kleine Spuren davon, wie dies in den Auflösungen der Eisenoxydulsalze gewöhnlich der Fall ist, so entsteht dadurch eine blauschwarze Trübung, die durch Stehen beim Zutritt der Luft bedeutender wird.

Eine Auflösung von Goldchlorid fällt aus der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd verursacht in neutralen Eisenoxydulauflösungen eine grauweifse Fällung von metallischem Silber; bei einem kleinen Zusatz einer verdünnten Säure, wie Schwefelsäure, erscheint dasselbe weifs. Bei einem Ueberschuss der Eisenoxydulauflösung nimmt durch die frei werdende Salpetersäure die Auflösung eine schwarze Farbe an.

Uebergiefst man ein Eisenoxydulsalz mit etwas verdünnter Salpetersäure, und erwärmt das Ganze, so wird die Flüssig-

keit zunächst dem Salze dunkelbraunschwarz, welche Farbe sich in dem Maafse als das Salz sich auflöst, der ganzen Flüssigkeit mittheilt. Dieselbe Farbe erscheint auch, wenn man eine concentrirte oder verdünnte Auflösung von Eisenoxydulsalz mit Salpetersäure behandelt. Die Salpetersäure oxydirt einen Theil des Eisenoxyduls zu Oxyd, und wird selbst dadurch in Stickstoffoxyd verwandelt, welches sich mit dunkelschwarzbrauner Farbe in der Auflösung des noch nicht höher oxydirten Eisenoxyduls auflöst. Die Farbe verschwindet bei einem Ueberschuss von Salpetersäure sehr bald, und beim Zutritt der Luft unter Ausstofsung von rothen Dämpfen. Bei einem Ueberschuss vom Eisenoxydulsalze verschwindet sie erst nach längerer Zeit durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft.

Schwefelammonium giebt in neutralen Eisenoxydulauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, der sich bei Berührung mit der Luft oxydirt und rothbraun wird. Hierdurch, so wie durch die leichte Auflöslichkeit selbst in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, unterscheidet sich das Schwefeleisen vom Schwefelkobalt und vom Schwefelnickel, welche sich beim Zutritt der Luft nicht oxydiren und von verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. In einem Ueberschuss von Schwefelammonium ist das Schwefeleisen unauflöslich. Es bleibt bei kleinen Quantitäten des angewandten Eisensalzes lange in der Flüssigkeit suspendirt, und theilt derselben eine grüne Farbe mit.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in neutralen Eisenoxydulauflösungen keinen Niederschlag, wenn die Säure des Salzes nicht zu den ganz schwachen gehört. — Wird die Auflösung des Eisenoxydulsalzes beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser durch ausgeschiedenen Schwefel milchicht, so zeigt dies einen Gehalt von Eisenoxyd im Eisenoxydulsalze an.

Die in Wasser auflöslichen Eisenoxydulsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydulsalze röthen das Lackmuspapier. Doch soll das schwefelsaure Eisenoxydul, wenn es rein von schwefelsaurem Eisenoxyd ist, das Lackmuspapier unverändert lassen. Die Röthung desselben rührt gewöhnlich von eingemengtem Oxydsalze her.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyduls lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefel-

säure auf. Uebersättigt man diese Auflösung mit Ammoniak, so scheidet sich das unlösliche Salz gewöhnlich aus, es wird aber durch hinzugesetztes Schwefelammonium sogleich schwarz gefärbt und in Schwefeleisen verwandelt.

Durch das Löthrohr kann man die Eisenoxydulsalze leicht erkennen. Wenn sie in geringer Menge in Borax auf Platindraht aufgelöst werden, so ertheilen sie demselben in der äufseren Flamme warm eine gelbe Farbe, kalt wird das Glas farblos. Bei einem gröfseren Zusatze wird das warme Glas roth, und unter der Abkühlung gelb, und bei einem noch gröfseren Zusatz warm dunkelroth, und nach dem Erkalteu dunkelgelb. In der inneren Flamme wird das Glas bouteillengrün. Auf Kohle mit Zinn wird das oxydhaltige Glas erst bouteillengrün, und nach längerem Blasen vitriolgrün. Das im Reductionsfeuer behandelte Glas wird aber mit Zinn sogleich vitriolgrün. — Mit Phosphorsalz wird das Glas von einem mäfsigen Zusatz in der äufseren Flamme gelblichroth, unter der Abkühlung zuerst gelb, dann grünlich und zuletzt farblos. Von einem sehr grofsen Zusatze wird das Glas in der äufseren Flamme warm dunkelroth, unter der Abkühlung braunroth, dann schmutzig grün, und wenn es ganz kalt ist, bräunlichroth. Die Farben verschwinden bei der Abkühlung weit eher, als im Boraxglas. In der inneren Flamme wird von einem geringen Zusatze die Phosphorsalzperle fast gar nicht verändert; von einem gröfseren erscheint sie in der Wärme roth und nach dem völligen Erkalten röthlich. Durch Zinn wird das Glas beim Erkalten grün, und zuletzt farblos. — Durch Schmelzen mit Soda auf Kohle werden die Eisenoxydulsalze reducirt; nach Abschlämmung der Kohle bleibt ein magnetisches Metallpulver zurück. (Plattner und Berzelius).

Die Auflösungen des Eisenoxyduls können also durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium, gegen Salpetersäure und gegen Kaliumeisencyanidauflösung leicht erkannt werden.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen hindert die Fällung des Eisenoxyduls durch Alkalien oft gänzlich. Setzt man zu einer Eisenoxydulauflösung eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure, so bewirkt Ammoniak in derselben keinen Niederschlag, sondern färbt die Flüssigkeit stark grün; die grüne Farbe verwandelt sich durch Oxydation

an der Luft nach einiger Zeit in eine gelbe, und dann enthält die Flüssigkeit Eisenoxyd.

Eisenoxyd, $\dddot{F}e$.

Im reinen Zustande hat das Eisenoxyd, wenn es pulverförmig ist, eine rothbraune Farbe; das in der Natur vorkommende krystallisirte Eisenoxyd (Eisenglanz) ist grau und metallischglänzend. Das aus seinen Auflösungen gefällte Eisenoxyd ist sehr voluminös und rothbraun; das Volumen verringert sich aber ganz aufserordentlich beim Trocknen; nach dem Glühen ist es fast schwarz, doch giebt es, so wie auch der Eisenglanz, ein rothes Pulver. Das frisch gefällte Oxyd ist in Säuren leichtlöslich; wenn es geglüht worden ist, geschieht die Auflösung weit schwieriger, aber doch vollständig, und zwar am besten in Chlorwasserstoffsäure. Dasselbe ist auch beim Eisenglanz der Fall. Beim Glühen des durch Ammoniak gefällten Eisenoxyds kann manchmal, aber nicht immer, eine Feuererscheinung bemerkt werden. Bei Rothglühhitze wird das Oxyd nicht verändert; aber bei sehr hoher Temperatur verliert es Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd-Oxydul. — Das künstlich dargestellte Eisenoxyd ist, so wie der Rotheisenstein, nicht magnetisch, wohl aber ist es der krystallisirte Eisenglanz, wenn auch nicht in einem sehr bedeutenden Grade. — Das in der Natur vorkommende Eisenoxydhydrat (Brauneisenstein) ist gelb, wenigstens im gepulverten Zustande.

Die neutralen Salze des Eisenoxyds scheinen von weifser Farbe zu sein; die Farbe der basischen Eisenoxydsalze ist gelb, braun oder braunroth. Die Auflösungen der Eisenoxydsalze haben, wenn sie sauer sind, eine gelbe Farbe, und diese wird roth, wenn man die Auflösung kocht. Sind die Auflösungen neutral, so ist die Farbe derselben roth. Setzt man zu einer solchen Auflösung eine sehr geringe Menge von Ammoniak oder von einem anderen Alkali, so entsteht zwar ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, doch verschwindet derselbe beim Umrühren und längerem Stehen. Es entsteht dadurch ein basisches Eisenoxydsalz, das auflöslich ist, und dessen Auflösung noch dunkler erscheint, als die des neutralen. Wird aber das Eisenoxydsalz durch mehr hinzugefügtes Alkali basischer, so scheidet es sich aus, und durch ein Uebermaafs von Alkali wird es in Eisenoxydhydrat verwandelt.

Wird die Auflösung eines neutralen oder basischen Eisenoxydsalzes gekocht, so wird der gröfste Theil des Eisenoxyds als sehr basisches Salz gefällt. Die Ausscheidung geschieht vollständiger, wenn das Salz schon etwas basisch und die Auflösung sehr verdünnt ist.

Eine Auflösung von Kalihydrat bildet in Eisenoxydauflösungen einen rothbraunen voluminösen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der in überschüssig zugesetztem Kali unauflöslich ist.

Ammoniak verhält sich gegen Eisenoxydauflösungen wie Kali. In Auflösungen ammoniakalischer Salze ist der entstehende Niederschlag ganz unauflöslich.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt in Eisenoxydauflösungen eine rothbraune Fällung, deren Farbe lichter ist, als die des Niederschlages, der durch reines Kali oder Ammoniak in Eisenoxydauflösungen entsteht. Dieser Niederschlag besteht aus Eisenoxydhydrat, das gewöhnlich etwas Kohlensäure enthält. Es wird aber durch das kohlensaure Alkali nicht die ganze Menge des Eisenoxyds gefällt. Wird der Niederschlag filtrirt, so trübt sich die abfiltrirte Flüssigkeit von selbst, und setzt von Neuem einen lichtbraunen Niederschlag ab. Unter gewissen Umständen kann jedoch auch die ganze Menge des Eisenoxyds bei einem Ueberschuss von kohlensauren Alkalien aufgelöst bleiben, besonders wenn die Eisenoxydauflösung viel freie Säure enthielt.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, einen lichtbraunen Niederschlag hervor. Beim Kochen entweicht noch mehr Kohlensäuregas, und der Niederschlag färbt sich dunkler. Es wird indessen durch dieses Reagens noch eine gröfsere Menge von Eisenoxyd aufgelöst erhalten, als durch das einfach-kohlensaure Alkali. Die abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich von selbst bedeutend, und setzt viel Eisenoxydhydrat ab. In einer sehr grofsen Menge des Fällungsmittels ist der Niederschlag endlich ganz auflöslich.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in Eisenoxydauflösungen eine rothbraune Fällung hervor, die in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht ganz auflöslich ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Schwefelammonium keinen Niederschlag von Schwefeleisen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt

auf Eisenoxydauflösungen wie kohlensaures Kali. Je mehr das kohlensaure Ammoniak Kohlensäure enthält, desto mehr Eisenoxyd kann durch die Lösung desselben aufgelöst werden. In einem grofsen Ueberschuss des Reagens ist das Eisenoxyd ganz auflöslich. Die Auflösung hat eine dunkelrothere Farbe als die Auflösung des Eisenoxyds in zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron. Setzt man zur Auflösung reines Ammoniak, so entsteht nicht sogleich eine Fällung von Eisenoxyd, sondern erst nach einiger Zeit. Eine Mischung von reinem und kohlensaurem Ammoniak fällt das Eisenoxyd vollkommen aus seinen Auflösungen.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Eisenoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd. Durch Zusatz von Ammoniak wird dieser Niederschlag braun, und nach einiger Zeit hat er sich völlig darin aufgelöst, wenn ein Ueberschuss von phosphorsaurem Natron hinzugesetzt worden war. Die Auflösung hat eine rothbraune Farbe. Bei einem Ueberschusse von Eisenoxydauflösung hingegen wird durch hinzugesetztes Ammoniak ein basisches phosphorsaures Eisenoxyd, mit Eisenoxyd gemengt, gefällt, woraus das Ammoniak wohl etwasPhosphorsäure, aber kein Eisenoxyd auflösen kann. Bei einem sehr geringen Zusatz von phosphorsaurem Natron indessen zu einer grofsen Menge von Eisenoxydauflösung wird durch Ammoniak alles Eisenoxyd und alle Phosphorsäure gänzlich gefällt, und ein Ueberschuss des Ammoniaks löst auch von letzterer nichts aus der Fällung auf. — Das phosphorsaure Eisenoxyd ist auch in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auflöslich. — Eine Auflösung von kohlensaurem Natron zu dem entstandenen phosphorsauren Eisenoxyd hinzugefügt, verändert die weifse Farbe desselben im Anfange nicht, sondern erst bei längerer Berührung wird dasselbe dadurch rothbraun, und zum Theil, aber nicht vollständig, in einem grofsen Ueberschusse von kohlensaurem Natron aufgelöst. — Kalihydrat hingegen verändert die Farbe des phosphorsauren Eisenoxyds sogleich in eine rothbraune, ähnlich der des reinen Eisenoxyds, und zieht aus demselben viel, aber nicht den ganzen Gehalt der Phosphorsäure aus, aber es löst kein Eisenoxyd auf.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt in neutralen Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit wird dadurch gelblich gefärbt.

Kohlensaure Baryterde fällt schon in der Kälte das Eisenoxyd aus seinen Auflösungen gänzlich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Eisenoxydauflösungen sogleich einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. Bei einem zu kleinen Zusatz von Kaliumeisencyanür erscheint der Niederschlag grün.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Eisenoxydauflösungen keinen Niederschlag; die Flüssigkeit wird häufig dadurch etwas dunkelbraun gefärbt. Bei den kleinsten Spuren von Eisenoxydul in der Oxydauflösung entsteht indessen ein blauer Niederschlag.

Galläpfelaufguss giebt in neutralen Eisenoxydauflösungen eine tief blauschwarze Trübung, und zeigt durch eine violette Färbung die kleinsten Spuren von aufgelöstem Eisenoxyd an; die Auflösung muss aber möglichst neutral sein. Durch freie Säure wird der Niederschlag aufgelöst, und durch freies Ammoniak wird nach einem Zusatz von Galläpfelaufguss ein tief rothschwarzer Niederschlag gefällt.

Eine Auflösung von Schwefelcyankalium (Rhodankalium) bringt in einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes zwar keinen Niederschlag hervor, aber die Flüssigkeit wird selbst bei den verdünntesten Eisenoxydauflösungen dunkel blutroth gefärbt. Diese Reaction ist für die Gegenwart des Eisenoxyds so entscheidend, dass wenn man bei äufserst kleinen Mengen von aufgelöstem Eisenoxyd durch Schwefelammonium keine deutliche Schwärzung von Schwefeleisen mehr erhalten kann, man durch jenes Reagens noch eine blutrothe Farbe, die aber dann freilich nur blass ist, bekommt. — Ein kleiner Zusatz der meisten Säuren im freien Zustande verändert die blutrothe Farbe der Flüssigkeit nicht; ein gröfserer Zusatz von Säure macht die Farbe etwas heller. Durch eine hinreichende Menge von Salpetersäure verschwindet sie ganz, aber erst nach einiger Zeit, und erscheint auch durch einen Zusatz von Eisenoxydauflösung nicht wieder. Oxal-, Jod-, Phosphor- und Arseniksäure zerstören die rothe Farbe ebenfalls; sie erscheint aber durch einen Zusatz von Eisenoxydauflösung wieder. Ammoniak entfärbt die rothe Flüssigkeit sogleich, indem es aus derselben Eisenoxydhydrat fällt. Durch Schwefelammonium wird in derselben schwarzes Schwefeleisen niedergeschlagen. — Auflösungen von Eisenoxydulsalzen, wenn sie ganz rein von jeder Einmengung von Oxyd erhalten werden

könnten, würden keine rothe Farbe mit einer Auflösung von Schwefelcyankalium geben. Beim Zutritt der Luft bildet sich indessen dieselbe bald. Die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwindet daher, wenn man in dieselbe Eisenfeilspähne hineinbringt, und diese einige Zeit mit derselben in Berührung lässt. Auch durch Zinnchlorürauflösung verschwindet die rothe Farbe schnell, so wie auch durch Schwefelwasserstoffwasser, aber in der Kälte nicht durch schweflichte Säure, wohl aber wenn die Flüssigkeit erwärmt wird.

Schwefelammonium bringt in neutralen Eisenoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen hervor, der im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel unlöslich ist; bei Berührung mit der Luft oxydirt er sich und färbt sich rothbraun. Bei sehr kleinen Mengen von Eisenoxyd färbt sich die Flüssigkeit durch Schwefelammonium grün, und setzt die kleine Menge von suspendirtem Schwefeleisen langsam ab. Die Erzeugung der grünen Farbe durch Schwefelammonium in einer Auflösung, welche sehr kleine Spuren von Eisenoxyd enthält, ist ein bei weitem entscheidenderes Kennzeichen für die Gegenwart desselben, als der Niederschlag des Eisenoxyds aus der Auflösung durch Ammoniak; denn selbst wenn durch das letztere keine Fällung entsteht, so kann dennoch nach dem Zusatz desselben die Auflösung durch Schwefelammonium grün gefärbt werden.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas verursacht in neutralen und sauren Eisenoxydauflösungen einen milchicht weifsen Niederschlag von abgeschiedenem Schwefel. Die Flüssigkeit zeigt nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs Eisenoxydul. Aus einer neutralen oder basischen Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarzes Schwefeleisen niedergeschlagen; enthält indessen die Auflösung freie Essigsäure, so entsteht nur ein milchicht weifser Niederschlag von Schwefel.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die in Wasser auflöslichen Eisenoxydsalze zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Eisenoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Eisenoxyds lösen sich in Chlorwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf. Setzt man zu dieser Auflösung eine Auflösung von Kali oder Ammoniak, und zwar nur wenig mehr als zur Sättigung erfor-

derlich ist, so wird dadurch die unlösliche Verbindung mit der ihr eigenen Farbe, die in den meisten Fällen, wie z. B. beim phosphorsauren und arseniksauren Eisenoxyd, weifs ist, niedergeschlagen. Je mehr man aber von diesen Alkalien, und besonders vom Kali, hinzusetzt, desto rothbrauner wird die Fällung. Durch Schwefelammonium wird dieser Niederschlag schwarz gefärbt und in Schwefeleisen verwandelt.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Eisenoxydsalze eben so wie die Eisenoxydulsalze.

Die Auflösungen des Eisenoxyds unterscheiden sich also durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, gegen Schwefelammonium und gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür sehr deutlich von den Auflösungen anderer Basen, und können dadurch leicht erkannt werden.

Alle nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindern die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien vollkommen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden sind. Durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür wird jedoch dann noch ein Niederschlag bewirkt; auch durch Schwefelammoninm entsteht, wenn die Auflösung vorher durch Ammoniak übersättigt worden war, in der dadurch nicht getrübten Flüssigkeit die schwarze Fällung von Schwefeleisen. Aus Flüssigkeiten, die gewisse organische Substanzen, wie z. B. Eiweifs, enthalten, sondert sich das in denselben gefällte Schwefeleisen schwer oder gar nicht ab, sondern bleibt lange darin suspendirt, und theilt ihnen eine grüne Farbe mit.

Verbindungen von Eisenoxydul und Eisenoxyd kommen sehr häufig in der Natur unter dem Namen von Magneteisenstein ($\dot{Fe} + \dddot{\overline{Fe}}$) vor. Sie bilden sich auch, wenn Eisen an der Luft geglüht wird (Hammerschlag). Der Magneteisenstein ist immer von derselben Zusammensetzung, während dies bei dem Hammerschlag nicht der Fall ist. — Alle diese Verbindungen sind von schwarzer Farbe und stark magnetisch.

Um in ihnen die Gegenwart beider Oxyde zu erkennen, löst man sie in einer verschlossenen Flasche in concentrirter

Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung einen Ueberschuss einer gesättigten Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser; durch einen milchicht weifsen Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel ergiebt sich die Gegenwart des Eisenoxyds. Den anderen Theil der Auflösung verdünnt man mit Wasser, und setzt zu demselben eine Auflösung von Kaliumeisencyanid; durch die Entstehung des dunkelblauen Nieschlages wird die Gegenwart des Eisenoxyduls erwiesen. — Das Oxyd-Oydul löst sich vollständig, aber langsam in Chlorwasserstoffsäure auf. Wird es in einer verstopften Flasche mit weniger Chlorwasserstoffsäure übergossen, als zur vollständigen Auflösung nothwendig ist, so wird das Oxydul aufgelöst, und das Oxyd bleibt ungelöst zurück. Durch Ammoniak oder durch kohlensaure Alkalien wird das Oxyd-Oxydul als Hydrat aus der Auflösung mit braunschwarzer Farbe gefällt; setzt man indessen vorsichtig nur geringe Mengen von den Fällungsmitteln hinzu, so dass sie nicht hinreichend sind, um die ganze Menge des Oxyd-Oxyduls zu fällen, und rührt das Ganze gut um, so erhält man zuerst eine Fällung von Eisenoxydhydrat von rein braunrother Farbe, die aber durch einen stärkeren Zusatz des Fällungsmittels braunschwarz wird. Das Hydrat des Oxyd-Oxyduls ist, auch im feuchten Zustande und unter Wasser, magnetisch. Es oxydirt sich im feuchten Zustande weit langsamer zu Oxyd, als das feuchte Oxydulhydrat, weil es als schweres Pulver bald zu Boden sinkt, und dadurch sich dem Einfluss der atmosphärischen Luft entzieht, während das Oxydulhydrat als voluminöser Niederschlag lange suspendirt bleibt, und leicht vollständig oxydirt werden kann. Im getrockneten Zustande verändert es sich nicht an der Luft.

Eisensäure, $\dddot{Fe}$.

Die Eisensäure ist, wegen ihrer sehr geringen Beständigkeit, noch nicht in ihrem reinen Zustande, sondern nur in ihren Verbindungen mit Basen, namentlich mit Kali dargestellt worden.

Die eisensauren Salze haben in ihrem festen Zustande eine kirschrothe Farbe, die beim Kalisalz so intensiv ist, dass es fast schwarz erscheint, ähnlich dem übermangansauren Kali. Die Auflösungen der Salze, namentlich die der Kalisalze, sind ebenfalls von einer tief rothen Farbe, ziemlich ähnlich der der überman-

gansauren Salze. Diese Auflösungen sind aber von sehr grofser Unbeständigkeit; sie lassen bald Eisenoxyd fallen, während sich Sauerstoffgas entwickelt. Die Auflösung des eisensauren Kali's kann sich nur bei einem bedeutenden Ueberschuss von freiem Kali, und in einer möglichst concentrirten Lösung längere Zeit unzersetzt erhalten. Verdünnt man die Auflösung mit irgend einer Salzauflösung, so erfolgt früher eine Ausscheidung von Eisenoxyd. Mit vielem Wasser verdünnt, verschwindet die rothe Farbe der Auflösung des eisensauren Kali's sehr bald; es scheidet sich Eisenoxyd aus, das indessen sehr lange suspendirt bleibt, und sich erst nach langer Zeit absetzt. Am langsamsten erfolgt die Zersetzung des eisensauren Kali's durch Verdünnung mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und Natron, einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali und Natron, salpetersaurem Kali und Natron. Durch eine Auflösung von Chlornatrium erfolgt etwas schneller eine Zersetzung als durch eine Auflösung von Chlorkalium.

Die Auflösung des eisensauren Kali's mit einem Ueberschuss von Kali kann, wenn sie sehr concentrirt ist, gekocht werden, ohne ihre Farbe zu verlieren. Aber nach dem Kochen scheidet sich das Eisenoxyd weit früher aus ihr ab, als wenn die Auflösung nicht erhitzt worden war. Ist sie indessen mit selbst nur wenigem Wasser verdünnt, so wird sie durchs Kochen sogleich zersetzt, und Eisenoxyd aus derselben abgeschieden.

Ammoniak so wie Auflösungen von Chlorammonium und von anderen ammoniakalischen Salzen bringen in den Auflösungen des eisensauren Kali's eine plötzliche Entfärbung und Abscheidung von Eisenoxyd hervor, letztere durch das Freiwerden von Ammoniak vermittelst des in der Auflösung enthaltenen überschüssigen Kali's.

Wird die Auflösung des eisensauren Kali's mit einer Säure übersättigt, so wird die Eisensäure sogleich zersetzt. Dies geschieht auch durch solche Säuren, welche die rothe Farbe einer Auflösung von übermangansaurem Kali nicht zerstören, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. (S. 91).

Wird Schweflichtsäuregas zu der Auflösung des eisensauren Kali's geleitet, so reducirt sich die Eisensäure sogleich zu Eisenoxyd.

Leitet man durch die concentrirte Auflösung des eisensauren Kali's in einem Ueberschuss von Kali Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine schwarze Masse, welche wahr-

scheinlich ein Schwefelsalz von Eisensulfid mit Schwefelkalium ist. Verdünnt man etwas davon mit vielem Wasser, so erhält man eine tief grün gefärbte Flüssigkeit, die auch bei sehr starker Verdünnung noch sehr deutlich grün erscheint. Diese grüne Auflösung kann man sehr lange, auch beim Zutritt der Luft, aufbewahren, ohne dass sie sich zersetzt. Ist die grüne Auflösung concentrirt, so wird sie durch anhaltendes Kochen zersetzt; es setzt sich dadurch Schwefeleisen ab. Ist sie hingegen verdünnt, so wird sie durchs Kochen nicht verändert; ihre grüne Farbe verwandelt sich zwar anfangs in eine braune, aber beim vollständigen Erkalten wird die Auflösung grün wie zuvor.

Die meisten organischen Substanzen zersetzen die Eisensäure in der Auflösung des eisensauren Kali's schnell. Die Auflösungen von Salzen organischer Säuren wirken verschieden; durch einige, wie durch Auflösungen von weinsteinsauren, traubensauren und äpfelsauren Alkalien, wird die Eisensäure sehr schnell zersetzt, wobei Eisenoxyd nicht abgeschieden wird, sondern aufgelöst bleibt; durch andere, wie durch citronensaure, oxalsaure, essigsaure, bernsteinsaure. benzoësaure und selbst ameisensaure Alkalien geschieht die Zersetzung nur allmälig und unter Abscheidung von Eisenoxyd. Zucker und Eiweifs bewirken eine schnelle Zersetzung ohne Eisenoxydabscheidung; ebenso Alkohol, aber unter Eisenoxydabscheidung.

XXIV. Cadmium, Cd.

Die Farbe des Cadmiums ist der des Zinnes ähnlich; es hat starken metallischen Glanz, ist weich, etwas abfärbend, lässt sich biegen, und bringt dabei ein ähnliches Geräusch wie das Zinn hervor. Das Cadmium ist leichtflüssig, und schmilzt, ehe es roth glüht. Es kocht und verflüchtigt sich bei einer Temperatur, welche nicht sehr viel höher ist, als die des kochenden Quecksilbers. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit einem braunen Rauche von Oxyd, der die Kohle beschlägt. Bei der gewöhnlichen Temperatur

verändert es sich beim Zutritt der trocknen Luft nicht; in einer feuchten Atmosphäre verliert es etwas von seinem metallischen Glanze, und im lufthaltigen Wasser bedeckt es sich mit weifsem Oxydhydrat, das mit der Zeit Kohlensäure aufnimmt. Wird es beim Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt es und entwickelt einen braungelben Rauch von Cadmiumoxyd. — Das specifische Gewicht des Cadmiums ist 8,6.

Das Cadmium löst sich in Chlorwasserstoffsäure, wenn diese nicht zu verdünnt ist, unter Wasserstoffgasentwicklung auf, besonders beim Erhitzen. Von Salpetersäure wird es am leichtesten aufgelöst. Verdünnte Schwefelsäure und andere starke Säuren, selbst Essigsäure, lösen das Cadmium unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch langsam, auf. — Die Auflösungen des Cadmiums in allen Säuren enthalten Cadmiumoxyd.

Das Cadmium zersetzt leicht bei Rothglühhitze das Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Cadmiumoxyd; jedoch muss, wegen der Flüchtigkeit des Metalls, dasselbe in Dampfform mit den Wasserdämpfen in Berührung gebracht werden.

Cadmiumoxyd, $\dot{C}d$.

Das reine Cadmiumoxyd hat eine braunrothe Farbe, wenigstens ist es im gepulverten Zustande braunroth, die Nüancen der Farben sind bei dem durch verschiedene Bereitungen erhaltenen Oxyde verschieden; manchmal ist es hellbraun und manchmal so dunkelbraun, dass es fast schwarz erscheint. Durch Erhitzen schmilzt es nicht und wird nicht verflüchtigt. Wenn aber das Cadmiumoxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so verflüchtigt es sich beim Erhitzen, weil es dann zu Cadmium reducirt wird, welches leichtflüchtig ist. — Das Hydrat des Cadmiumoxyds ist weifs. Es zieht an der Luft etwas Kohlensäure an, verliert beim Erhitzen sein Wasser, und bekommt dann die braune Farbe des Oxyds. In Säuren löst sich das Oxyd und das Hydrat desselben leicht auf. Die Salze des Cadmiumoxyds sind weifs.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der im Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze einen weifsen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat hervor, der im Uebermaafs des hinzugefügten Kali's unauflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in neutralen Cadmiumoxydauflösun-

gen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat, der in einem geringen Uebermaafse des hinzugefügten Ammoniaks sehr leicht auflöslich ist. Die Menge des Ammoniaks, welche nothwendig ist, um Cadmiumoxyd aufzulösen, ist ungleich geringer, als die zur Auflösung des Zinkoxyds erforderliche. Durchs Kochen wird aus dieser Auflösung Cadmiumoxydhydrat gefällt, das sich indessen durch mehr hinzugesetztes Ammoniak wiederum auflöst. — Aus der ammoniakalischen Auflösung des Cadmiumoxyds wird durch Kalihydrat auch das Oxyd niedergeschlagen; Auflösungen von kohlensauren Alkalien indessen können diese Fällung nicht bewirken.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron verursacht in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, der unauflöslich in einem Uebermaafse von einfach-kohlensaurem Alkali ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, ebenfalls einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd hervor.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Cyancadmium hervor, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöslich ist. In dieser Lösung erzeugt Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung von Schwefelcadmium.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Cadmiumoxydauflösungen, wenn auch diese viel Chlorammonium aufgelöst enthalten, einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, der unauflöslich in einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammoniak ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Cadmiumoxyd hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure trübt sogleich neutrale Cadmiumoxydauflösungen. Dieser Niederschlag von oxalsaurem Cadmiumoxyd löst sich in reinem Ammoniak leicht auf.

Kohlensaure Baryterde fällt schon in der Kälte das Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen vollkommen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Cadmiumoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Cadmiumeisencyanür hervor, der einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche hat und in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

9*

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Cadmiumeisencyanid, der in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

Galläpfelaufguss trübt die Auflösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze nicht.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium, der im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel unauflöslich ist. Er verändert sich an der Luft nicht. — Hat man Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen durch einen Ueberschuss einer Auflösung von Kali gefällt, und setzt Schwefelammonium zu derselben, so ist die Fällung des Schwefelcadmiums oranienroth; durch langes Stehen wird dieselbe indessen gelb. Ist indessen das Cadmiumoxyd durch einen Ueberschuss einer Auflösung von kohlensaurem Alkali niedergeschlagen worden, so wird die Fällung durch Behandlung mit Schwefelammonium gelb. — Nach dem Trocknen ist übrigens das Schwefelcadmium oranienroth.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in neutralen, in ammoniakalischen und in sauren Cadmiumoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Schwefelcadmium hervor. Hat man Cadmiumoxyd durch ein Uebermaafs einer Auflösung von Kali gefällt, so wird die Fällung durch hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser oranienroth.

Metallisches Zink schlägt das Cadmium aus seinen Auflösungen metallisch als graue glänzende Blättchen nieder.

Die in Wasser auflöslichen Cadmiumoxydsalze zersetzen sich beim Glühen an der Luft.

Die Auflösungen der neutralen Cadmiumoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Cadmiumoxyds lösen sich in Säuren auf. In diesen sauren Auflösungen kann die Gegenwart des Cadmiumoxyds sehr leicht an dem gelben Niederschlage erkannt werden, der durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in denselben gebildet wird.

Durch das Löthrohr können die Cadmiumoxydsalze dadurch erkannt werden, dass sie mit Soda gemengt, beim Erhitzen auf Kohle in der inneren Flamme, die Kohle mit einem braungelben Pulver von Cadmiumoxyd beschlagen. Dieser Be-

schlag kann jedoch besonders erst beim Erkalten richtig erkannt werden. Von dem Beschlage aus erscheint die Kohle bunt angelaufen. Ist in Zinkoxyd auch nur wenig Cadmiumoxyd enthalten, so kann man die Gegenwart des letzteren erkennen, wenn man die Substanz mit etwas Soda nur einige Augenblicke dem Reductionsfeuer aussetzt. Die Kohle beschlägt in einiger Entfernung von der Probe dunkelgelb, was indessen vorzüglich gut erst dann erkannt werden kann, wenn die Kohle gänzlich erkaltet ist; oft ist dieser Beschlag heller als der des reinen Cadmiumoxyds. Erst durch längeres Blasen beschlägt die Kohle mit weifsem Zinkrauch. — Erhitzt man Cadmiumoxyd allein auf Platinblech, so verändert es sich nicht in der äufseren Flamme, aber auf Kohle in der inneren Flamme erhitzt, verschwindet es nach kurzer Zeit, und beschlägt die Kohle braun. — Vom Borax werden Cadmiumoxyd und dessen Verbindungen in grofser Menge aufgelöst. In der äufseren Flamme ist das Glas gelblich und klar, und die Farbe verschwindet beim Erkalten fast gänzlich. Bei einem gröfseren Zusatze kann das Glas milchweifs geflattert werden, und bei einem noch gröfseren wird es von selbst emailweifs. Auf Kohle reducirt sich im Boraxglase das Cadmiumoxyd, das Metall verflüchtigt sich, und beschlägt als Oxyd die Kohle mit einem braunen Beschlage. — Im Phosphorsalz wird das Cadmiumoxyd und dessen Verbindungen in grofser Menge zu einem klaren Glase aufgelöst, das bei einem starken Zusatz in der äufseren Flamme in der Wärme gelblich, beim Erkalten farblos erscheint, und bei einem noch gröfseren Zusatze beim Erkalten milchweifs wird. In der inneren Flamme wird im Phosphorsalz das Cadmiumoxyd langsam und unvollständig reducirt. Ein Zusatz von Zinn beschleunigt im Phosphorsalze die Reduction des Cadmiums, das die Kohle als Oxyd braun beschlägt. (Berzelius und Plattner).

Die Cadmiumoxydauflösungen können also durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelammonium leicht erkannt, und von den Auflösungen der früher abgehandelten Basen unterschieden werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung des Cadmiumoxyds aus seinen

Auflösungen durch reines Kali, aber nicht die durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien.

XXV. Blei, Pb.

Das Blei hat eine graue Farbe und starken metallischen Glanz; es ist ohne blättrige Structur, auf Papier schwach abfärbend, sehr weich, und bringt beim Biegen kein Geräusch hervor. Das Blei hat ein gröfseres specifisches Gewicht als das Silber, nämlich 11,44. Es schmilzt bei einer Temperatur von 325°. Beim Zutritt der Luft verdampft es schon in der Rothglühhitze; beim Ausschluss derselben verflüchtigt es sich erst in der Weifsglühhitze. Vor dem Löthrohre beschlägt, wenn Blei auf Kohle geschmolzen wird, die Kohle mit einem gelben Beschlage von Oxyd, die in der Reductionsflamme mit einem azurblauen Scheine verschwindet. In trockner atmosphärischer Luft erhält sich das Metall unverändert; in feuchter erleidet es eine schwache Oxydation, und nimmt eine graue matte Oberfläche an, läuft dabei auch regenbogenfarbig an. In destillirtem Wasser bildet es beim Zutritt der Luft, aber beim Ausschluss von Kohlensäure, nur Bleioxydhydrat in weifsen schuppigen Krystallen. Es ist indessen hierzu erforderlich, dass das Wasser rein sei; der kleinste Gehalt von fremden Substanzen hindert die Erzeugung des Hydrats. Die einzige Ausnahme machen die salpetersauren Salze, welche in gröfserer Menge zugegen sein müssen, um die Bildung des Hydrats zu verhindern. Man kann deshalb das metallische Blei als Reagens anwenden, um die Reinheit des Wassers zu untersuchen. Wenn man nämlich frisch gefeilte Bleispähne in ein Weinglas mit reinem Wasser streut, so entsteht innerhalb einer oder zweier Minuten ein Wölkchen von Oxydhydrat; ist das Wasser aber unrein, so entsteht gar keine Trübung. — Bei Berührung des metallischen Bleies mit Wasser und gewöhnlicher kohlensäurehaltiger atmosphärischer Luft entsteht zuerst Oxydhydrat, aber dann beginnt eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd und Bleioxydhydrat sich zu bilden, und sich in feinen weifsen, gleichsam fettglänzenden Schuppen abzusetzen. Lässt man Blei viele Monate

oder Jahre in Berührung mit Luft und Wasser, so kann sich in dieser Zeit auch rothes Superoxyd bilden.

Erhitzt man das Blei beim Zutritt der Luft, aber nicht bis zum Schmelzen, so überzieht es sich mit einer schwarzen Haut; erhitzt man es beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so wird die Haut gelbbraun.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Blei in der Kälte fast unlöslich, und selbst, wenn man es damit erhitzt, wird es nur wenig von derselben angegriffen. In Salpetersäure löst sich das Blei vollkommen auf, besonders wenn die Säure nicht zu concentrirt, sondern mehr verdünnt und warm angewendet wird; die Auflösung enthält Bleioxyd. Enthält indessen die Salpetersäure Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so ist das auflösende Vermögen derselben sehr gering. Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme, und zwar, wenn sie concentrirt ist, auf das Blei, und selbst dann nur unbedeutend; sie verwandelt dasselbe in schwefelsaures Bleioxyd, das aus der Auflösung in der concentrirten Säure zum Theil durch Wasser gefällt wird. Durch Chlorgas wird das Blei, wenn es darin erhitzt wird, in Chlorblei verwandelt.

Bei Weifsglühhitze zersetzt das Blei, jedoch nur langsam, das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung und Bildung von Bleioxyd.

Bleioxyd, $\dot{P}b$.

Das Bleioxyd hat im reinen Zustande eine gelbe Farbe; wird es gerieben, so hat das Pulver einen Stich ins Röthliche. Der Luft sehr lange ausgesetzt, zieht es etwas Kohlensäure an, verändert aber dadurch seine Farbe nicht; es braust dann schwach mit Säuren. Erhitzt wird das Bleioxyd dunkelroth, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an; in der Rothglühhitze schmilzt es leicht, und ist, wenn es in grofser Menge geschmolzen worden ist, schuppig und von gelbrother oder von gelber Farbe; das Pulver ist aber röthlichgelb. Beim Schmelzen löst das Bleioxyd Erden und Metalloxyde auf. In der Weifsglühhitze verflüchtigt es sich, vorzüglich beim Zutritt der Luft. Wenn das Bleioxyd mit organischen Substanzen oder mit Kohlenpulver gemengt ist, so reducirt es sich beim Erhitzen sehr leicht; auch durch Wasserstoffgas wird das Bleioxyd sehr leicht bei erhöhter Temperatur reducirt. In reinem Was-

ser ist das Oxyd nicht ganz unauflöslich; die Auflösung bläuet die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers, und wird durch Kohlensäure und verdünnte Schwefelsäure getrübt; in Wasser indessen, welches kleine Spuren von einem Salze enthält, ist es unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel desselben ist Salpetersäure, oder auch Essigsäure. Wird das Bleioxyd hierdurch nicht vollständig aufgelöst, so ist es nicht rein. Die im Handel vorkommende Bleiglätte enthält sehr oft Kieselsäure, die bei der Behandlung mit Säuren ungelöst zurückbleibt. — Das Hydrat des Bleioxyds ist ein weifses Pulver; es verliert sein Wasser bei erhöhter Temperatur leicht. Es bläuet gerötheles Lackmuspapier und zieht Kohlensäure aus der Luft an. — Die Salze des Bleioxyds sind farblos, und haben einen angenehm süfsen zusammenziehenden Geschmack.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der auflöslichen Bleioxydsalze einen weifsen Niederschlag von Bleioxydhydrat hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders bei Erwärmung, vollständig auflöslich ist.

Ammoniak bewirkt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der gewöhnlich aus einem basischen Bleioxydsalze besteht, und der sich in einem Ueberschusse von Ammoniak nicht wieder auflöst. Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Ammoniak, selbst bei bedeutender Concentration der Auflösung, nicht sogleioh getrübt; nur nach längerer Zeit setzt sich ein überbasisches essigsaures Salz oder Bleioxydhydrat ab.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, der unlöslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, aber auflöslich in Kalihydrat ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt unter Entweichung von Kohlensäuregas denselben Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd hervor.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels ganz unauflöslich ist. Er ist in Salpetersäure und in Essigsäure unter Brausen löslich.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Bleioxydauflösungen wie eine Auflösung kohlensauren Kali's.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in neutralen Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Bleioxyd, der in einer Auflösung von reinem Kali löslich ist. Auch in Salpetersäure ist derselbe löslich, doch fast gar nicht in Essigsäure.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in neutralen Bleioxydauflösungen sogleich einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Bleioxyd, der in einer Auflösung von Kalihydrat, so wie in Salpetersäure löslich ist.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte das Bleioxyd aus dessen Auflösung nicht, wohl aber durch längeres Kochen, und dann vollkommen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Bleieisencyanür hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Bleioxydauflösungen keinen Niederschlag, weil das Bleieisencyanid im Wasser auflöslich ist.

Galläpfelaufguss giebt in neutralen Bleioxydauflösungen einen schmutzig gelblichen Niederschlag.

Schwefelammonium bewirkt in Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslich ist. Ist das Schwefelammonium nicht frisch bereitet und von sehr gelber Farbe, so kann dadurch in Bleioxydauflösungen ein rothbrauner Niederschlag entstehen, der indessen beim Stehen immer schwarz wird. Durch eine Auflösung von Schwefelkalium, wie es in der gewöhnlichen Schwefelleber enthalten ist, entsteht ebenfalls in Bleioxydauflösungen ein rothbrauner Niederschlag; aber auch dieser wird beim Stehen schwarz. — Wird ein unlösliches oder schwerlösliches Bleioxydsalz, wie z. B. schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefelammonium übergossen, so wird es sogleich schwarz und in Schwefelblei verwandelt.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bildet in neutralen und sauren Bleioxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei. Bei äufserst geringen Mengen von aufgelöstem Bleioxyd entsteht in Flüssigkeiten durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine braune Färbung. Giefst man Schwefelwasserstoffwasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, zu einer Bleioxydauflösung, doch so, dass das Schwefelwasser-

stoffwasser nicht vorwaltet, so erhält man einen rothen oder rothbraunen Niederschlag, der indessen nach einiger Zeit von selbst schwarz wird. Durch mehr hinzugefügtes Schwefelwasserstoffwasser wird er sogleich schwarz. Einen schmutzig rothbraunen Niederschlag, der längere Zeit suspendirt bleibt, erhält man, wenn man zu einer Auflösung von Eisenchlorid, welche Chlorblei und freie Chlorwasserstoffsäure enthält, Schwefelwasserstoffwasser setzt. Beim Stehen wird er nach mehreren Stunden schwarz, und nimmt dann ein sehr geringes Volumen ein. — Ist eine Auflösung von Bleioxyd aber bedeutend sauer, enthält sie besonders viel Schwefelsäure oder eine andere starke Säure, so kann in derselben Schwefelwasserstoff nicht kleine Mengen von aufgelöstem Bleioxyd durch Bildung von Schwefelblei anzeigen; dasselbe entsteht in diesem Falle erst, wenn die Säure durch ein Alkali gesättigt wird. Dies ist der Grund, weshalb man durch Schwefelwasserstoffwasser den Bleioxydgehalt in einer käuflichen Schwefelsäure nicht entdecken kann; es muss, um in diesem Falle Schwefelblei zu erzeugen, die freie Säure erst durch Ammoniak abgestumpft werden. Ueberhaupt wird schwefelsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffwasser nur dann leicht in Schwefelblei verwandelt, wenn es in einer neutralen Flüssigkeit suspendirt ist; ist es in einer sauren enthalten, so muss die Säure durch ein Alkali gesättigt werden.

Metallisches Zink schlägt das Blei aus seinen Auflösungen metallisch als schwarzgraue, glänzende Blättchen nieder.

Die Bleioxydauflösungen werden auch noch durch einige Reagentien gefällt, die in den Auflösungen der meisten der bisher abgehandelten Oxyde keine Niederschläge hervorbringen:

Verdünnte Schwefelsäure und Auflösungen von schwefelsauren Salzen geben in Bleioxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der in Wasser fast unlöslich, aber in einer Auflösung von Kalihydrat löslich ist. An diesem Niederschlage erkennt man vorzüglich die Gegenwart des Bleioxyds in Auflösungen, da die Schwefelsäure nur mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und aufser mit dem Bleioxyd, nur mit sehr wenigen Metalloxyden Verbindungen bildet, die in verdünnten Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind. Von den schwefelsauren Erden unterscheidet sich das schwefelsaure Bleioxyd dadurch, dass es sich in einer Auflösung von Kalihydrat auflöst, und besonders auch, dass es sich augen-

blicklich schwarz färbt, wenn es mit Schwefelammonium befeuchtet wird. — Das schwefelsaure Bleioxyd wird in Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen aufgelöst; beim Erkalten setzen sich aus der Auflösung krystallinische Schuppen von Chlorblei ab. Von verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure wird das schwefelsaure Bleioxyd nicht aufgelöst. In Salpetersäure ist dasselbe beim Erhitzen etwas löslich, doch nicht in verdünnter Salpetersäure. Auch in den Auflösungen einiger Salze ist dasselbe etwas auflöslich, namentlich in der des essigsauren Ammoniaks. Am wenigsten löslich ist das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure, so wie auch in Essigsäure.

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bewirken in Bleioxydauflösungen, die nicht sehr verdünnt sind, einen weifsen Niederschlag von Chlorblei, der aber schon durch Zusatz von vielem Wasser wieder aufgelöst wird. In dieser Auflösung des Chlorbleies bringt Ammoniak einen weifsen unlöslichen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Chlorblei und Bleioxyd ist. — Der durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Auflösungen von Chlormetallen entstandene Niederschlag löst sich auch in Kalihydrat auf. Mit Ammoniak übergossen wird er in basisches Chlorblei verwandelt, aber im äufseren Ansehn nicht verändert. — Das Chlorblei ist in reinem Wasser löslicher als in einem Wasser, das freie Chlorwasserstoffsäure enthält; daher fällt Chlorblei aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag von Jodblei, der in einem grofsen Uebermaafs des Fällungsmittels, so wie auch in einer Auflösung von Kalihydrat auflöslich ist. Mit Ammoniak übergossen, wird er weifslich und in basisches Jodblei verwandelt.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bringt in Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd hervor, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber in einer Auflösung von reinem Kali auflöslich ist; die Auflösung sieht gelb aus. Durch Digeriren mit Ammoniak wird der gelbe Niederschlag röthlich, indem er sich in basisches chromsaures Bleioxyd verwandelt.

Die in Wasser auflöslichen Bleioxydsalze zersetzen sich beim Glühen an der Luft. Das schwefelsaure Bleioxyd hingegen wird durchs Glühen nicht zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Bleioxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die meisten der in Wasser unlöslichen Bleioxydsalze lösen sich in Salpetersäure auf. In dieser Auflösung entsteht, wenn sie nicht zu sauer und mit zu vielem Wasser verdünnt ist, durch Zusatz von Schwefelsäure ein Niederschlag. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in verdünnter Salpetersäure nicht löslich; es wird aber daran leicht für ein metallisches Salz erkannt, dass es, mit Schwefelammonium befeuchtet, sogleich schwarz wird, und mit Soda auf Kohle durch das Löthrohr behandelt, sehr leicht metallisches Blei giebt.

Durch das Löthrohr können die Bleioxydsalze dadurch erkannt werden, dass sie, mit Soda gemengt, auf Kohle sehr leicht durch die innere Flamme zu metallischen Bleikörnern, die sich mit dem Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind, reducirt werden, während die Kohle mit einem gelben Anflug beschlagen wird. Warm ist derselbe dunkelcitronengelb, kalt schwefelgelb und in dünnen Lagen bläulich weifs. Wird der gelbe Beschlag mit der Oxydationsflamme erhitzt, so verändert er seine Stelle, ohne einen Schein zu geben; wendet man aber die Reductionsflamme an, so verflüchtigt er sich mit einem azurblauen Scheine, wodurch er sich vom Beschlage des Wismuthoxyds unterscheidet.

Das reine Bleioxyd reducirt sich auf Kohle von selbst in der inneren Flamme unter Brausen zu einem Bleikorn.

In Borax löst sich das Bleioxyd und dessen Verbindungen auf Platindraht in der äufseren Flamme zu einem klaren gelblichen Glase auf, das unter der Abkühlung farblos wird, und bei einem grofsen Zusatz unklar geflattert werden kann. Auf Kohle wird im Boraxglas in der inneren Flamme das Oxyd reducirt. — Im Phosphorsalz auf Platindraht verhält sich das Bleioxyd in der äufseren Flamme wie im Borax; es gehört nur eine gröfsere Menge von Oxyd dazu, um ein Glas hervorzubringen, das warm gelblich ist. Auf Kohle wird das Glas in der inneren Flamme graulich und trübe. Bei einem Ueberschuss von Bleioxyd wird die Kohle mit gelbem Oxyde beschlagen. — Von Soda wird das Bleioxyd auf Platindraht in der äufseren Flamme zu einem klaren Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung gelblich und undurchsichtig wird. (Berzelius und Plattner).

Die Bleioxydauflösungen können also sehr leicht durch ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure von den Auflösungen anderer Oxyde unterschieden werden. Von den Auflösungen der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium und durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre.

Wenn eine Auflösung von Bleioxyd organische Substanzen enthält, und selbst ganz dunkel dadurch gefärbt ist, so hindert dies doch nicht die Fällung des Bleioxyds durch Schwefelsäure. In dem gefällten Niederschlag erkennt man sehr leicht die Gegenwart des Bleioxyds, wenn man denselben vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda schmelzt. Enthält die Auflösung Gummi, Zucker oder andere organische Substanzen, so setzt sich das schwefelsaure Bleioxyd nicht gut ab, sondern bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt und lässt sich äufserst schwer filtriren.

Sind in einer Flüssigkeit, die organische Substanzen enthält, nur Spuren von Bleioxyd aufgelöst, so erhält man durch Schwefelsäure keine Fällung. In diesem Falle macht man die Auflösung durch Salpetersäure sehr wenig sauer, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Das Bleioxyd wird hierdurch vollständig als Schwefelblei gefällt, doch setzt sich der Niederschlag erst nach längerer Zeit vollständig ab. Wenn das Volumen der Flüssigkeit gering ist, so braucht man nur Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zu derselben hinzuzusetzen, um das Bleioxyd als Schwefelblei zu fällen. Dies wird ebenfalls vor dem Löthrohre mit Soda auf Kohle geschmolzen, um das metallische Blei daraus zu erhalten.

Ist hingegen Bleioxyd mit festen oder breiartigen organischen Substanzen gemengt, so ist es am besten, das Ganze mit kohlensaurem Natron zu mengen und in einem bedeckten hessischen Tiegel zu glühen; hierbei muss man jedoch eine zu starke Hitze vermeiden, damit sich das reducirte Blei nicht verflüchtige. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse in einem Mörser von Achat mit Wasser gerieben, und die Kohle sorgfältig abgeschlämmt; es bleibt das reducirte metallische Blei im Mörser zurück, und kann als solches leicht erkannt werden.

Bleisuperoxyd, Bleisäure, $\ddot{Pb}$.

Dieses ist gewöhnlich dunkelbraun und pulverförmig, oder im krystallisirten Zustande schwarzbraun und stark glänzend. Durch Erhitzen wird es unter Sauerstoffentwicklung in Bleioxyd, ohne erst rothes Superoxyd zu bilden, verwandelt. Wird es mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Chlor schon in der Kälte in Chlorblei. Schwefelsäure damit erhitzt, entwickelt Sauerstoffgas und verwandelt es in schwefelsaures Bleioxyd; eine Auflösung der schweflichten Säure erzeugt damit ebenfalls schwefelsaures Bleioxyd, aber ohne Entwicklung von Sauerstoffgas, in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen. — Mit Kalihydrat und sehr wenigem Wasser gekocht, verbindet es sich mit dem Kali zu einem weifsen zerfliefslichen Salze, das sich nur in einer alkalischen Flüssigkeit auflöst, ohne sich zu zersetzen; mit Wasser erzeugt es eine braune Flüssigkeit, die saures bleisaures Kali enthält, und Bleisäurehydrat fallen lässt. (Fremy).

Vor dem Löthrohre verhält es sich wie Bleioxyd.

Bleisaures Bleioxyd, rothes Bleisuperoxyd, Mennige, (gewöhnlich $2\dot{Pb} + \ddot{Pb}$).

Dieses Oxyd ist pulverförmig und hat eine zinnoberrothe Farbe. Bei schwachem Erhitzen färbt es sich schwarz, und wird beim Erkalten wieder roth; durch stärkeres Erhitzen wird es in Bleioxyd verwandelt, während Sauerstoffgas entweicht. Durch Salpetersäure und Essigsäure wird das rothe Bleisuperoxyd braun; es wird nämlich dadurch in braunes Bleisuperoxyd verwandelt, welches in den Säuren ungelöst bleibt, und in Bleioxyd, welches sich darin auflöst. Auch mit Chlorwasser behandelt, bildet es braunes Bleisuperoxyd. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure bildet die Mennige Chlorblei, während Chlorgas entwickelt wird. Bei der ersten Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Mennige in der Kälte, oder wenn man eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure angewandt hat, bildet sich ein Gemenge von braunem Bleisuperoxyd und Chlorblei. Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird die Mennige nicht angegriffen.

Wird Mennige mit Salpetersäure und organischen Substanzen, z. B. mit etwas Zucker, behandelt, so bildet sich kein brau-

nes Bleisuperoxyd, sondern die Mennige wird unter Entwicklung von Kohlensäure in Bleioxyd verwandelt, welches sich in der Säure auflöst. Die Auflösung ist indessen gewöhnlich durch entstehendes suspendirtes oxalsaures Bleioxyd etwas trübe. Kieselerde, Ziegelmehl und andere die Mennige verunreinigende Stoffe bleiben ungelöst, und können dann erkannt werden.

Vor dem Löthrohre verhält sich das rothe Superoxyd wie das Oxyd, da es beim Erhitzen sich in dieses verwandelt.

XXVI. Wismuth, Bi.

Die Farbe des metallischen Wismuths ist röthlich silberweifs, es hat starken Glanz und eine stark blättrige Structur. Es ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Es schmilzt leichter als Blei, schon bei ungefähr 260°, und kann beim Ausschluss der Luft, wiewohl erst bei einer sehr starken Hitze, verflüchtigt werden. Vor dem Löthrohre auf Kohle geschmolzen, giebt das Wismuth einen gelben Beschlag von Oxyd, welcher in der Reductionsflamme, ohne einen azurblauen Schein zu geben, verschwindet. Das metallische Wismuth erhält sich unverändert nicht nur in trockner, sondern auch in feuchter atmosphärischer Luft. Mit Wasser in Berührung wird es an einigen Stellen sehr langsam in kohlensaures Wismuthoxyd und Wismuthoxydhydrat verwandelt; die übrige Oberfläche des Metalls läuft braunroth und endlich veilchenblau an. Erhitzt man das Wismuth beim Zutritt der Luft bis zum Schmelzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut von oxydirtem Wismuth. Erhitzt man es bis zum Weifsglühen an der Luft, so entzündet es sich und brennt mit schwacher bläulich weifser Flamme; es wird dabei Oxyd gebildet. — Das specifische Gewicht des Wismuths ist 9,79.

Chlorwasserstoffsäure löst das Wismuth beim Erhitzen sehr schwierig und nur in sehr geringer Menge, unter Wasserstoffgasentwicklung auf. Von Salpetersäure wird das Wismuth schon bei der gewöhnlichen Temperatur aufgelöst; die Auflösung enthält Wismuthoxyd. Wenn man gepulvertes Wismuth mit rauchender Salpetersäure behandelt, so ist die Einwirkung so hef-

tig, dass sich dasselbe bis zum Glühen erhitzt. Die Schwefelsäure wirkt auf Wismuth nur in der Hitze, und zwar, wenn sie concentrirt ist; sie verwandelt es, unter Entwicklung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Wismuthoxyd. Leitet man Chlorgas über erhitztes Wismuth, so erhält man Wismuthchlorid, welches bei erhöhter Temperatur flüchtig ist. — Bei Weifsglühhitze kann zwar das metallische Wismuth das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung zersetzen, wobei sich etwas Wismuthoxyd bildet; die Zersetzung geschieht aber sehr langsam.

Wismuthoxydul, $\dot{B}$.

Es ist weder im reinen Zustande noch in seinen Verbindungen bekannt, obgleich die Existenz dieser Oxydationsstufe, wegen der leicht darstellbaren ihr analogen Schwefelungsstufe wahrscheinlich ist.

Wismuthoxyd, $\dddot{B}$.

Im reinen Zustande hat das Wismuthoxyd eine gelbe Farbe; beim Erhitzen färbt es sich dunkler, doch bekommt es nach dem Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder. Durch starke Hitze lässt es sich zu einem Glase schmelzen, das beim Erkalten gelb und krystallinisch ist. Es ist nicht flüchtig. Durch Glühen mit organischen Substanzen oder Kohlenpulver, so wie auch durch Wasserstoffgas, wird es sehr leicht zu metallischem Wismuth reducirt. In Säuren löst sich das Wismuthoxyd leicht auf.

Das Hydrat des Wismuthoxyds ist weifs.

Viele Wismuthoxydsalze lösen sich zwar in Wasser auf, doch geschieht die Auflösung nicht vollständig, indem das Wasser aus ihnen schon in der Kälte ein basisches Salz fällt, während in der Flüssigkeit freie Säure aufgelöst bleibt, die bald mehr, bald weniger Wismuthoxyd aufgelöst enthält. Das sich abscheidende basische Salz ist theils unlöslich, theils nur schwerlöslich, und macht die Flüssigkeit milchicht. Wenn eine hinreichende Menge Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird, so löst sich das ausgeschiedene basische Salz wiederum vollständig auf, und die Flüssigkeit wird klar. Die Zersetzung des salpetersauren Wismuthoxyds in ein basisches

Salz geschieht schon durch 20- bis 30mal so viel Wasser; setzt man eine gröfsere Menge desselben hinzu, so löst dies viel von dem basischen Salze auf, und in sehr vielem Wasser ist dasselbe vollständig auflöslich. Ganz unlöslich im Wasser ist das basische Chlorwismuth, welches durch Zersetzung des Chlorwismuths vermittelst Wassers entsteht; es kann nur durch eine hinreichende Menge einer Säure gelöst werden. Wegen dieser Unlöslichkeit des basischen Chlorwismuths wird nicht nur in einer Auflösung des basischen salpetersauren Wismuthoxyds in vielem Wasser ein Niederschlag durch Auflösungen von Chlornatrium oder von anderen Chlormetallen erzeugt, sondern selbst durch kleine Mengen von freier Chlorwasserstoffsäure. Gröfsere Mengen derselben lösen den Niederschlag indessen wieder auf. — In Alkohol ist das Chlorwismuth ohne Zersetzung löslich.

Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt in den Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd hervor, der ebenfalls in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt denselben Niederschlag, unter Entweichen von Kohlensäuregas.

Eine Auflösung von Cyankalium erzeugt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöst. In Säuren hingegen ist er löslich.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Wismuthoxyd, das leichter in Chlorwasserstoffsäure als in Salpetersäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure verursacht sogleich keine Fällung; erst nach längerer Zeit wird dadurch ein krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Wismuthoxyd gebildet. Dieser Niederschlag ist in Chlorwasserstoffsäure, aber wenig in Salpetersäure löslich.

Kohlensaure Baryterde fällt aus den Wismuthoxyd-

auflösungen schon in der Kälte das Wismuthoxyd gänzlich. Die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure oder von Chlormetallen verhindert die vollständige Fällung des Oxyds durch kohlensaure Baryterde nicht.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in Wismuthoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Wismutheisencyanür hervor, der unauflöslich in Chorwasserstoffsäure ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen blassgelben Niederschlag von Wismutheisencyanid, der sich in Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst.

Galläpfelaufguss bewirkt in Wismuthoxydauflösungen einen gelblichen Niederschlag.

Schwefelammonium bildet einen schwarzen, in kleinen Mengen sehr dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelwismuth, der im überschüssig zugesetzten Fällungsmittel unauflöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth; auch in sauren Auflösungen wird dieser Niederschlag hervorgebracht. Wenn nur kleine Mengen von Wismuthoxyd in der Auflösung enthalten sind, so ist der Niederschlag dunkelbraun. Er wird leicht zu metallischem Wismuth reducirt, wenn man ihn, mit Soda gemengt, auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt.

Durch metallisches Zink wird das Wismuth aus seinen Auflösungen, wenn diese auch durch hinzugesetztes Wasser milchicht geworden sind, metallisch als eine schwarze schwammige Masse niedergeschlagen.

Die Wismuthoxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Wismuthoxydauflösungen einen braunen Niederschlag von Jodwismuth, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali verursacht in Wismuthoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von chromsaurem Wismuthoxyd, der in verdünnter Salpetersäure auflöslich ist.

Die Wismuthoxydsalze zersetzen sich, wenn sie beim Zutritt der Luft geglüht werden. Das Chlorwismuth ist beim Ausschluss der Luft vollständig flüchtig.

Die Auflösungen der Wismuthoxydsalze, die in der Auflö-

sung immer freie Säure enthalten müssen, röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Wismuthoxyds lösen sich in Säuren auf; die Auflösungen derselben, vorzüglich in Chlorwasserstoffsäure, werden beim Zusatz von Wasser milchicht, wenn die Menge der zur Auflösung angewandten Säure nicht zu grofs gewesen ist. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in ihnen einen dunkelbraunen oder schwarzen Niederschlag, der auf Kohle durchs Löthrohr vermittelst Soda leicht zu Wismuthkugeln reducirt werden kann.

Durch das Löthrohr können die Wismuthoxydsalze und auch das Schwefelwismuth dadurch leicht erkannt werden, dass sie, mit Soda gemengt, sich durch die innere Flamme sehr leicht zu metallischen Wismuthkörnern, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind, reduciren lassen, während die Kohle mit einem ähnlichen Anflug beschlägt, wie dies bei gleicher Behandlung mit Bleioxydsalzen geschieht. Der Beschlag ist warm dunkel oraniengelb, nach dem Erkalten citronengelb, und in dünnen Lagen bläulich weifs. Sowohl warm als kalt ist derselbe dunkler als der des Bleioxyds. Wird er mit der Reductionsflamme behandelt, so verschwindet er ohne die äufsere Flamme zu färben, wodurch er sich von dem Beschlage des Bleioxyds unterscheidet.

Das Wismuthoxyd wird schon allein, ohne Zusatz von Soda, auf Kohle in der inneren Flamme leicht reducirt.

In Borax auf Platindraht löst es sich leicht zu einem klaren Glase auf, das bei einem nicht zu grofsen Zusatze, so lange es warm ist, gelb, und nach der Abkühlung farblos ist. Von einem gröfseren Zusatze ist das Glas in der Wärme gelblich roth, während der Abkühlung gelb, und nach völligem Erkalten opalartig. In der inneren Flamme auf Kohle wird das Boraxglas grau und trübe, und fängt an zu kochen, wobei das Oxyd sich reducirt, worauf es völlig klar wird. Durch einen Zusatz von Zinn wird das Boraxglas erst grau, und wenn alles Wismuthoxyd reducirt worden ist, klar und farblos.

In Phosphorsalz auf Platindraht wird es in geringer Menge zu einem klaren farblosen Glase gelöst. Durch einen gröfseren Zusatz wird das Glas in der Wärme gelb und nach dem Erkalten farblos. Bei einem gewissen Zusatz kann es emailweifs geflattert werden, und bei einem gröfseren Zusatz wird es unter der Abkühlung von selbst emailweifs. In der inneren Flamme auf

Kohle wird das Phosphorsalzglas, vorzüglich wenn Zinn hinzugesetzt wird, in der Wärme farblos und klar, aber beim Erkalten schwarzgrau und undurchsichtig. (Berzelius und Plattner).

Die Wismuthoxydsalze können also durch ihr Verhalten gegen Wasser, besonders wenn sie etwas Chlorwasserstoffsäure oder etwas von einer Auflösung eines Chlormetalls enthalten, und durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium leicht erkannt werden. Von Bleioxydauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kalihydrat, und auch dadurch, dass verdünnte Schwefelsäure in den Auflösungen derselben keinen Niederschlag hervorbringt. Die durch das Löthrohr reducirten Wismuthkugeln unterscheiden sich von den reducirten Bleikugeln durch ihre Sprödigkeit.

Durch die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen, selbst auch durch Weinsteinsäure, wird die Fällung der Wismuthoxydauflösungen vermittelst Wassers und Alkalien nicht gehindert.

Wismuthsäure, $\dddot{\bar{B}}$.

Wird dieselbe durch Behandlung von Wismuthoxydhydrat, das in kochender concentrirter Kalilauge suspendirt erhalten wird, mit Chlorgas erhalten, so ist dieselbe, nachdem sie durch verdünnte Salpetersäure vom Wismuthoxyd befreit worden, ein hellroth gefärbtes Pulver. Sie enthält Wasser. Bei einer Hitze, die etwas stärker als die der Kochhitze des Wassers ist, verliert sie ihr Wasser und auch einen Theil ihres Sauerstoffs, und bildet Verbindungen von Wismuthoxyd mit Wismuthsäure. Beim Glühen verwandelt sie sich gänzlich in Wismuthoxyd. — Schwefelsäure entwickelt aus ihr Sauerstoffgas und verwandelt sie in schwefelsaures Wismuthoxyd. Von verdünnter Salpetersäure wird sie nicht sehr verändert, wohl aber von starker, die aus ihr Sauerstoffgas entwickelt, und mit ihr salpetersaures Wismuthoxyd bildet. Von Chlorwasserstoffsäure wird sie unter Chlorentwicklung zu Chlorwismuth zersetzt. Von einer Auflösung von Kalihydrat wird sie in geringer Menge aufgelöst, die Auflösung ist

roth, durch Verdünnung mit Wasser wird der gröfste Theil als saures wismuthsaures Kali gefällt. (Arppe).

Die Wismuthsäure verbindet sich mit dem Wismuthoxyd in mehreren Verhältnissen, und bildet Verbindungen, die verschieden gefärbt sind, und aus denen durch verdünnte Salpetersäure das Wismuthoxyd ausgezogen werden kann, während die Wismuthsäure ungelöst bleibt. Diese Verbindungen haben die Eigenschaften, durch welche die Wismuthsäure sich auszeichnet, namentlich bilden sie durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung Wismuthchlorid.

XXVII. Uran, U.

Das Uran im metallischen Zustande ist ein schwarzes Pulver, welches beim Zutritt der Luft bei geringer Erwärmung sich entzündet und mit einer sehr lebhaften Feuererscheinung verbrennt. Vom Wasser wird das Uran nicht oxydirt, an der trocknen Luft verändert es sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Mit Chlor vereinigt es sich unter Lichtentwicklung.

Uranoxydul, $\dot{U}$.

Das Oxydul des Urans ist entweder ein braunes Pulver, wenn es durch Glühen des Oxyd-Oxyduls oder des oxalsauren Uranoxyds mit Wasserstoffgas erzeugt worden ist, oder es bildet kleine schwarze Octaëder, wenn man es durch Glühen von Doppelsalzen von Uranchlorid mit alkalischen Chlormetallen in Wasserstoffgas und Behandlung der Masse mit Wasser erhalten hat. Das Pulver dieser Krystalle ist dunkelroth. — Das Hydrat des Oxyduls ist dunkelbraun.

Das geglühte Oxydul ist in Säuren unlöslich, ausgenommen in concentrirter Schwefelsäure und in oxydirenden Säuren wie Salpetersäure, die es in Oxyd verwandeln.

Das Uranchlorür ist im wasserfreien Zustande dunkelgrün krystallinisch, schwer flüchtig, sehr zerfliefslich, und leicht auflöslich im Wasser.

Die Salze des Oxyduls sind grün; die Auflösungen dersel-

ben im Wasser sind ebenfalls grün. Sie oxydiren sich zu Oxydsalzen beim Zutritt der Luft. Auflösungen von *Kalihydrat* fällen aus ihnen einen braunen Niederschlag von Uranoxydulhydrat. Durch Auflösungen von *kohlensauren Alkalien* werden in ihnen grüne Niederschläge von basischen Salzen erzeugt. Eine Auflösung von *phosphorsaurem Natron* giebt einen gelatinösen grünen Niederschlag; *Oxalsäure* einen graugrünen. Eine Auflösung von *Kaliumeisencyanür* fällt das Uranoxydul aus seinen Auflösungen als Uraneisencyanür mit hellbrauner Farbe. Durch *Schwefelwasserstoffgas* wird in den neutralen und sauren Uranoxydulauflösungen keine Fällung bewirkt, wohl aber bringt Schwefelammonium in den neutralen Auflösungen eine schwarze Fällung hervor.

Uranoxyd, Uransäure, $\dddot{\bar{U}}$.

Frisch gefällt hat das Uranoxyd als Hydrat eine gelbe Farbe. Bei einer Temperatur von ungefähr 300° verliert es sein Wasser, und wird ziegelroth; durch Glühen wird es zu Oxydoxydul reducirt und ist dann dunkel schwarzgrün. Wenn das Uranoxyd aus seiner Auflösung durch Kali oder Natron niedergeschlagen, oder wenn durch Ammoniak die Fällung desselben aus einer Auflösung geschehen ist, die viel von diesen Alkalien, oder von alkalischen Erden enthielt, so wird der Niederschlag durch Glühen oranienroth, und besteht dann aus den feuerfesten Basen und Uranoxyd, welches mit diesen chemisch verbunden ist, und sich in diesem Zustande durch Glühen nicht zu Oxydoxydul reduciren lässt. — Das Uranoxydhydrat röthet feuchtes Lackmuspapier und löst sich leicht in Säuren auf, die Auflösung desselben ist gelb und verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von *Kalihydrat* bringt in derselben einen gelben Niederschlag von Uranoxyd-Kali hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so, nur besteht der Niederschlag aus Uranoxyd-Ammoniak.

Eine Auflösung von *einfach-kohlensaurem Kali* oder *Natron* bewirkt in Uranoxydauflösungen eine gelbe Fällung von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, die in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöslich ist. Nach langer Zeit bildet sich in dieser Auflösung ein gelber Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Uranoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels leicht auflöslich ist. Die Auflösung ist gelb. Aus derselben scheidet sich auch nach längerer Zeit kein gelber Niederschlag ab. — Wird zu dieser Auflösung eine Auflösung von Kalihydrat hinzugesetzt, so wird der ganze Gehalt des Uranoxyds gefällt. Enthält die Auflösung des Uranoxyds im zweifach-kohlensauren Kali so wenig Oxyd, dass sie ganz ungefärbt erscheint, so wird dennoch in derselben durch Kaliauflösung ein deutlich gelber Niederschlag hervorgebracht, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in Uranoxydauflösungen einen gelben Niederschlag, der sich in einem grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht ganz vollständig auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak ver hält sich wie eine von zweifach-kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Uranoxydauflösungen, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthalten, einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd hervor, der einen Stich ins Gelbliche hat.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte sogleich das Uranoxyd aus seinen Auflösungen vollständig. Eine nicht zu verdünnte Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd bildet durch Hinzufügung von kohlensaurer Baryterde sogleich einen dicken Schleim.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Uranoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag in Uranoxydauflösungen.

Galläpfelaufguss bringt in neutralen Uranoxydauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium erzeugt in Uranoxydauflösungen, die keinen Ueberschuss von Säure enthalten, einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefeluran, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht merklich aufgelöst wird; die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist indessen im Anfange schwarz gefärbt; später setzt sich der Niederschlag völlig ab.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in Unranoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Metallisches Zink fällt das Uranoxyd aus seinen Auflösungen nicht, oder erst nach sehr langer Zeit als Uranoxyd.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die im Wasser auflöslichen Salze des Uranoxyds zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Uranoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die im Wasser unlöslichen Salze des Uranoxyds lösen sich fast alle in Chlorwasserstoffsäure auf. Einige von ihnen, wie z. B. das phosphorsaure Uranoxyd, verhalten sich oft dem Uranoxyd so ähnlich, dass man die Gegenwart der Säure, welche mit demselben verbunden ist, bei Untersuchungen übersehen hat. Es ist am besten, die Uranoxydverbindung in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen, und Schwefelammonium hinzuzusetzen. Der Niederschlag wird darauf mit Salpetersäure digerirt; die filtrirte Auflösung enthält dann Uranoxyd aufgelöst. In der vom Schwefeluran abfiltrirten Flüssigkeit findet man die Säure, die mit dem Uranoxyd verbunden war.

Durch das Löthrohr lassen sich das Uranoxyd und die Salze desselben dadurch erkennen, dass sie in Phosphorsalz auf Platindraht in der äufseren Flamme zu einem klaren gelben Glase auflöslich sind, das beim Erkalten gelbgrün wird. Im Reductionsfeuer wird das Glas grün, und beim Erkalten noch reiner grün. Hierdurch unterscheidet es sich vom Eisenoxyd. In Borax auf Platindraht aufgelöst, ist die Farbe desselben in der äufseren Flamme deutlich gelb; bei starker Sättigung kann das Glas emailgelb geflattert werden, was bei dem Boraxglase des Eisenoxyds nicht der Fall ist, mit welchem es sonst Aehnlichkeit hat. In der inneren Flamme wird die Farbe grün, wie bei der Auflösung des Eisenoxyds in Borax; das gesättigte Glas kann schwarz geflattert werden, wird aber nicht emailartig. Durch Soda auf Kohle wird das Uranoxyd nicht aufgelöst, auch nicht reducirt, wodurch es sich vom Eisenoxyd wesentlich unterscheidet. (Berzelius).

Durch die gelbe Farbe der Niederschläge, welche in Uranoxydauflösungen durch reine und kohlensaure Alkalien hervorgebracht werden und durch die Auflöslichkeit derselben in letzteren zeichnet sich das Uranoxyd in seinen Auflösungen so aus,

dass es mit keiner Base, von welcher im Vorhergehenden die Rede war, verwechselt werden kann.

Enthält eine Uranoxydauflösung nicht flüchtige organische Substanzen, vorzüglich Weinsteinsäure, so wird das Oxyd durch Alkalien nicht gefällt. Durch Alkohol wird das Uranoxyd in den Auflösungen vieler Salze zu Oxydul reducirt, besonders im Sonnenschein.

Die Verbindung von Uranoxyd und Oxydul, $\dot{U} + \ddot{\bar{U}}$, entsteht durch Glühen des Oxydhydrats. Es hat eine dunkel schwarzgrüne Farbe; bei sehr feiner Zertheilung ist es etwas heller. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht angegriffen. Salpetersäure löst es leicht auf, die Auflösung enthält aber Uranoxyd. Concentrirte Schwefelsäure, die mit sehr wenig Wasser verdünnt worden ist, löst es in der Wärme auf und bildet damit eine grüne Flüssigkeit. Auch durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure löst es sich, indessen bleibt ein braunes Pulver zurück, das mehr Oxydul enthält, als das Oxydoxydul, und es löst sich daher vorzüglich Oxyd auf.

Die Auflösung des Uranoxydoxyduls in Schwefelsäure verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt darin einen voluminösen braunen Niederschlag von Uranoxydoxydulhydrat, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak giebt einen schwarzbraunen Niederschlag, der gleichfalls in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Die obere Schicht dieses Niederschlages ist gewöhnlich gelb, und besteht aus Oxydhydrat, während die untere, die sich früher gefällt hat, mehr aus Oxydulhydrat besteht.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bringt einen schmutzig grünlichen Niederschlag hervor, der in einem grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt dasselbe, nur ist der Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels noch auflöslicher.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich wie eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt,

wenn die Auflösung nicht zu viel freie Säure enthält, einen schmutzig grünlich-weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt selbst in sehr sauren Auflösungen sehr bald einen schmutzig hellgelblich grünen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt eine rothbraune Fällung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt sogleich keinen Niederschlag; nach ziemlich langer Zeit jedoch entsteht dadurch eine rothbraune Fällung.

Schwefelammonium bewirkt in der Auflösung, wenn sie so genau wie möglich neutralisirt worden ist, einen schwarzen Niederschlag, der sich gut senkt, und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt keine Fällung hervor.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Uranoxydoxydul wie Uranoxyd.

Die Auflösungen des Uranoxydoxyduls können am besten von denen anderer Substanzen dadurch unterschieden werden, dass man dasselbe durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd verwandelt, von dessen Erkennung S. 152 gesprochen worden ist. In fester Form kann man das Oxydoxydul leicht durchs Löthrohr erkennen.

XXVIII. Kupfer, Cu.

Das Kupfer hat eine ausgezeichnet rothe Farbe und starken metallischen Glanz; es ist sehr geschmeidig und hat eine gröfsere Härte als Silber; sein specifisches Gewicht ist 8,93 bis 8,95. Es schmilzt erst bei einer Temperatur, die wenig verschieden von der des schmelzenden Goldes, aber etwas niedriger ist. In der gewöhnlichen Temperatur wird das Kupfer durch trockne atmosphärische Luft gar nicht verändert; auch durch vollkommen feuchte Luft, so wie durch lufthaltiges Wasser wird es sehr wenig oxydirt; nur da, wo das Kupfer Wasser und Luft

berührt, bildet sich grünes kohlensaures Kupferoxyd. Wenn man das Kupfer mit einer Säure, selbst mit einer sehr schwachen, befeuchtet, so oxydirt es sich bei Berührung mit der Luft bald. Beim Glühen an der Luft oxydirt sich das Kupfer, und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde von Kupferoxyd, welche sich beim Erkalten leicht ablöst. Eine Flamme, besonders eine stark leuchtende, wird durch hineingelegtes Kupfer grün gefärbt.

Das reine metallische Kupfer ist beim völligen Ausschluss der Luft unlöslich oder fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn es damit erhitzt wird; beim Zutritt der Luft wird indessen etwas Kupfer von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Die Auflösung enthält gewöhnlich dann Kupferchlorür. Salpetersäure löst das Kupfer leicht auf; die Auflösung enthält Kupferoxyd. Sehr verdünnte Schwefelsäure greift das Kupfer wenig an; von concentrirter Schwefelsäure wird es aber beim Erhitzen, unter Entbindung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Chlorgas bildet das Kupfer eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür, welches letztere sich nur sehr langsam durch überschüssiges Chlorgas in Chlorid verwandelt.

Bei Weifsglühhitze kann zwar das Kupfer das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung und Bildung von Kupferoxyd zersetzen; die Zersetzung ist indessen sehr schwach und geschieht sehr langsam.

Kupferoxydul, $\dot{C}u$.

Das Kupferoxydul ist, wie es in der Natur vorkommt, rubinroth; im gepulverten Zustande hat es eine cochenillerothe Farbe. Es verändert sich an der Luft nicht. Wird es beim Zutritt der Luft geglüht, so verwandelt es sich in Oxyd, aber beim Ausschluss der Luft erleidet es durch nicht zu starkes Glühen keine Veränderung. Das Hydrat des Kupferoxyduls ist gelb. Verdünnte Schwefelsäure und andere Säuren verwandeln das Kupferoxydul in metallisches Kupfer, das sich abscheidet, und in Kupferoxyd, welches sich in der angewandten Säure auflöst; nur von Chlorwasserstoffsäure, wenn diese in einem Ueberschusse vorhanden ist, wird das Kupferoxydul als Kupferchlorür aufgelöst. Die Auflösung hat eine braune Farbe, welche indessen nur von einer sehr kleinen Menge sich bildenden Kupferchlorids

herrührt. Ist die Auflösung des Chlorürs ganz frei davon, so ist sie farblos. Sie verwandelt sich bei Berührung mit der Luft nach und nach in eine Auflösung von Kupferchlorid, und färbt sich endlich grün. Wird weniger Chlorwasserstoffsäure angewandt, so verwandelt sich das Kupferoxydul in ein weifses Pulver, welches Kupferchlorür ist. In der Auflösung des Kupferoxyduls in einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure wird durch einen Zusatz von einer gehörigen Menge Wasser Kupferchlorür als weifses Pulver gefällt. Durch dieses Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure unterscheidet sich das Kupferoxydul wesentlich vom fein zertheilten metallischen Kupfer, mit welchem es in kleinen Mengen, hinsichtlich seiner Farbe verwechselt werden kann; aber beim Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure bleibt das letztere unverändert, während jenes weifs wird. — Die Auflösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Reagentien folgendermafsen:

Eine Auflösung von Kalihydrat, in geringer Menge zu dieser Auflösung hinzugesetzt, sättigt die freie Säure derselben, wodurch das Kupferchlorür als ein weifser Niederschlag gefällt wird, da es nur in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Eine gröfsere Menge von Kali fällt einen gelbbraunen Niederschlag, welcher das Hydrat des Oxyduls ist und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich nicht auflöst. Bleibt dieser Niederschlag sehr lange der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach schwarzbraun, indem sich das Oxydul in Oxyd verwandelt.

Ammoniak, in einem Ueberschusse zur Auflösung des Kupferchlorürs gesetzt, würde mit derselben beim völligen Ausschluss der Luft eine farblose Flüssigkeit bilden; gewöhnlich aber wird sie schon in den ersten Augenblicken der Vermischung hellbläulich, weil sich beim Zutritt der Luft sogleich etwas Kupferchlorid bildet. Lässt man diese Auflösung an der Luft stehen, so wird sie nach kurzer Zeit dunkelblau. Diese Färbung geht sichtbar von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, und diese ist gewöhnlich schon ganz dunkelblau, während die übrige Flüssigkeit erst hellblau gefärbt ist. In einer Kupferchlorürauflösung, zu der man Ammoniak gesetzt hat, entsteht durch eine Auflösung von Kalihydrat ein gelbbrauner Niederschlag von Kupferoxydulhydrat, wenn die Menge des hinzugesetzten Ammoniaks im Vergleich mit der des Kali's nicht zu grofs war.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder

Natron bewirkt in Kupferchlorürauflösungen einen gelben Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxydul.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt dasselbe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen eine Kupferchlorürauflösung wie reines Ammoniak, doch entsteht aufserdem noch ein Brausen von entweichender Kohlensäure.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Kupferchlorürauflösungen, wenn diese nicht zu sauer sind, einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxydul, der nach längerer Zeit durch Oxydation blaugrünlich wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxydul hervor, der aber durch längeres Stehen bläulichgrün wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt einen weifsen Niederschlag, der aber sehr bald rothbraun wird, wenn er mit der Luft in Berührung kommt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Kupferchlorürauflösungen sogleich einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bewirkt in solchen Auflösungen, wenn sie mit Ammoniak gesättigt worden sind, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer, dessen Zusammensetzung dem Oxydul entspricht und der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer hervor.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in einer Kupferchlorürauflösung einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält kein freies Jod.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydulsalze werden durchs Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Kupferoxydulsalze lösen sich meistentheils in freier Chlorwasserstoffsäure auf. In dieser Auflösung kann das Oxydul leicht durch Behandlung mit Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden. Wie man sich dann von der Gegenwart desselben in der Auflösung überzeugen kann, wird weiter unten gezeigt werden.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Kupferoxydul wie das Kupferoxyd, nur mit dem Unterschiede, dass, wenn es in Borax oder Phosphorsalz aufgelöst wird, es demselben schon im Anfange in der äufseren Flamme die schmutzig-braune Farbe mittheilt, die bei Anwendung des Kupferoxyds erst durch Behandlung mit der inneren Löthrohrflamme entsteht.

Kupferoxyd, $\dot{C}u$.

Das Kupferoxyd ist pulverförmig und von schwarzer Farbe; es schmilzt bei sehr starker Hitze. Durch Erhitzen mit Kohle oder mit organischen Körpern wird es leicht entweder zu Kupferoxydul oder zu Kupfer reducirt. Auch durch Behandlung mit Wasserstoffgas wird es leicht bei erhöhter Temperatur zu metallischem Kupfer reducirt. Das Kupferoxyd löst sich leicht in Säuren auf, selbst nachdem es geglüht worden ist. Die Auflösung hat gewöhnlich eine blaue Farbe; geschah die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, so ist die Farbe der Auflösung smaragdgrün; bei Verdünnung mit Wasser wird sie indessen blau. Das Hydrat des Kupferoxyds ist blau; es verliert indessen schon beim starken Troknen und bei der Temperatur des kochenden Wassers seinen Wassergehalt und wird schwarz. Die Salze des Kupferoxyds sind, wenn sie Krystallisationswasser enthalten, blau oder grün; im wasserfreien Zustande hingegen oft weifs, und einige braun.

Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen voluminösen blauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Dieser wird durchs Kochen mit überschüssigem Kali schwarz oder braunschwarz, indem er sich in Kupferoxyd verwandelt. Er setzt sich dann leicht ab. Kocht man eine Kupferoxydauflösung mit wenigerem Kali, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig ist, so erhält man keinen schwarzen, sondern einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze. — Eine kleine Menge von Kupferoxyd wird von einer aufserordentlich grofsen Menge von concentrirter Kalilösung zu einer bläulichen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher weder durch Verdünnen mit Wasser, noch durchs Kochen das Kupferoxyd gefällt werden kann.

Ammoniak, in geringer Menge zu Kupferoxydauflösungen gesetzt, bewirkt einen grünlichen Niederschlag von einem basi-

schen Kupferoxydsalze, der aber sehr leicht durch ein Uebermaafs von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Die blaue Farbe dieser Flüssigkeit hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung von Nickeloxyd in Ammoniak (S. 109), nur ist sie, selbst bei geringeren Mengen von Kupferoxyd, weit dunkler; auch erhält sie diese dunkelblaue Farbe sogleich beim Zusatz von Ammoniak. Selbst wenn eine Kupferoxydauflösung so verdünnt ist, dass sie farblos erscheint, so wird sie durch einen Ueberschuss von Ammoniak bläulich gefärbt. In einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung wird durch Zusatz einer Auflösung von reinem Kali in der Kälte sogleich keine Fällung verursacht, sondern erst nach einiger Zeit entsteht dadurch, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt war, ein blauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Kocht man indessen die ammoniakalische Kupferoxydauflösung mit einer Auflösung von Kalihydrat, so bildet sich ein schwerer, schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd. Wenn dieser sich vollständig gesetzt hat, so ist die Flüssigkeit, die vorher tief blau erschien, ganz farblos.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bringt in der Kälte in Kupferoxydauflösungen einen blauen Niederschlag von kohlensaurem Kupferoxyd hervor, der durchs Kochen braunschwarz wird und sich leicht absetzt.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt einen hellen, grünlichen Niederschlag, der durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels zu einer hellbläulichen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Eine Auflösung von Cyankalium schlägt aus einer Kupferoxydauflösung einen gelbgrünen Niederschlag nieder, der in einem Ueberschuss von Cyankalium leicht auflöslich ist. Chlorwasserstoffsäure erzeugt in dieser Auflösung einen weifsen Niederschlag von Kupfercyanür, der in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Schwefelammonium bewirkt in jener Auflösung keine Fällung von Schwefelkupfer.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in geringer Menge einen hellgrünlichen Niederschlag von einem basischen Kupferoxydsalze, der durch eine gröfsere Menge des Fällungsmittels aufgelöst wird. Die Flüssigkeit ist dann eben so blau wie eine Kupferoxydauflösung, zu welcher man reines Ammoniak gesetzt hat. — Eine Auflösung von Kalihydrat bewirkt hierin beim Kochen ebenfalls einen schwarzen, schweren Niederschlag von Kupferoxyd.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in Kupferoxydauflösungen einen bläulich weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Kupferoxyd hervor, der durch Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit aufgelöst wird, in welcher durch Zusatz einer Auflösung von Kalihydrat beim Kochen ein schwarzer, schwerer Niederschlag von Kupferoxyd hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bildet sogleich in einer neutralen Kupferoxydauflösung einen bläulich weifsen Niederschlag von oxalsaurem Kupferoxyd.

Kohlensaure Baryterde bringt in den Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze schon in der Kälte ein Brausen hervor, und der gröfste Theil des Oxyds wird als basisch kohlensaures Kupferoxyd gefällt. Durchs Kochen wird das gefällte Kupferoxyd schwarz, und vollständig aus der Auflösung ausgeschieden.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Kupfereisencyanür, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. Die kleinsten Spuren von aufgelöstem Kupferoxyd können in einer Auflösung durch Kaliumeisencyanür entdeckt werden, welches das Kupfer sicherer anzeigt, als ein Ueberschuss von Ammoniak durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit. Bei sehr kleinen Mengen von Kupferoxyd erscheint durch Kaliumeisencyanür zwar kein Niederschlag, aber eine deutlich röthliche Färbung der Auflösung. — Durch Ammoniak wird der Niederschlag zersetzt, aber nicht aufgelöst.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfereisencyanid, der unauflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist.

Galläpfelaufguss bringt in Kupferoxydauflösungen, wenn sie eisenfrei sind, keinen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium verursacht in neutralen Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer, der dunkelbraun erscheint, wenn die Menge desselben nur gering ist; in einem Ueberschuss des Fällungsmittels und in Ammoniak löst er sich nicht, oder bisweilen in höchst geringer Menge auf.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt sowohl in neutralen, als auch in sauren Kupferoxydauflösungen einen schwarzen Nieder-

schlag von Schwefelkupfer, von dem ebenfalls kleine Mengen dunkelbraun erscheinen.

Metallisches Zink schlägt das Kupfer aus seinen Auflösungen als einen schwarzen Ueberzug nieder. — Metallisches Eisen fällt das Kupfer mit der diesem eigenthümlichen Farbe. Selbst eine sehr geringe Spur von Kupfer wird aus seinen Auflösungen durch blankes Eisen gefällt, indem es dieses als ein kupferrother Ueberzug bedeckt.

Die Kupferoxydauflösungen können auch noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Kupferoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Kupferjodür, dessen Farbe erst richtig erkannt werden kann, nachdem die durch freies Jod gefärbte Flüssigkeit davon abgegossen ist. Der Niederschlag löst sich im Uebermaafs des Fällungsmittels auf.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bildet in Kupferoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von chromsaurem Kupferoxyd, der durch hinzugefügtes Ammoniak sehr leicht zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit aufgelöst wird, indem die blaue Farbe der ammoniakalischen Kupferoxydauflösung und die gelbe des chromsauren Ammoniaks die grüne Farbe hervorbringen. In verdünnter Salpetersäure löst sich der Niederschlag ebenfalls leicht auf.

Setzt man zu der Auflösung eines Kupferoxydsalzes ein schweflichtsaures alkalisches Salz, erhitzt das Ganze, und fügt von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzu, so wird das Oxyd vollständig zu Oxydul reducirt. Im Ueberschuss hinzugefügtes Ammoniak bildet eine vollkommen farblose Flüssigkeit, welche aber beim Zutritt der Luft bald bläulich und endlich blau wird. Kalihydrat fällt aus der Auflösung einen gelbbräunlichen Niederschlag von Kupferoxydul.

Die in Wasser auflöslichen Kupferoxydsalze werden durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt; das schwefelsaure Kupferoxyd bleibt jedoch unzersetzt, wenn die Hitze nicht zu stark ist.

Die Auflösungen der neutralen Kupferoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Kupferoxyds lösen sich in freien Säuren auf. In dieser Auflösung erkennt man selbst die kleinsten Mengen Kupferoxyd, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelkupfer fällt, und den

Niederschlag durch das Löthrohr prüft. — Die saure Auflösung dieser Verbindungen wird durch ein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak blau, wie die Auflösungen anderer Kupferoxydsalze; eine geringere Menge von Ammoniak, so viel als etwa zur Sättigung der Säure nothwendig ist, fällt das unlösliche Kupferoxydsalz aus der Auflösung.

Durch das Löthrohr kann das Kupferoxyd in seinen Verbindungen sehr leicht erkannt werden. Es schmilzt in der äufseren Flamme auf Kohle zu einer schwarzen Kugel, die sich auf der Kohle ausbreitet. In der inneren Flamme wird das Oxyd auf Kohle leicht reducirt, aber beim Erkalten oxydirt sich das Kupfer wieder und wird schwarz. — Sowohl reines Kupferoxyd, als auch Verbindungen desselben mit einigen Säuren wie z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. färben die äufsere Flamme des Löthrohrs intensiv smaragdgrün.

Mit Borax auf Platindraht geben die Kupferoxydverbindungen in der äufseren Flamme eine grüne Perle. Bei einem geringen Zusatz ist das Glas, so lange es warm ist, grün, und beim Erkalten blau. Von einem grofsen Zusatze wird das Glas in der Wärme so dunkelgrün, dass es undurchsichtig erscheint; unter der Abkühlung wird es aber durchsichtig und grünlichblau. — In der inneren Flamme wird die Boraxperle braunroth und undurchsichtig; bei wenig Kupferoxyd wird zuerst das Glas farblos, aber beim Erkalten wird es braunroth und undurchsichtig. Bei einem sehr geringen Kupferoxydgehalte wird die Erzeugung der braunrothen Farbe durch einen Zusatz von Zinn sehr befördert; man muss in diesem Falle aber nicht zu lange blasen. Bei einer zu grofsen Menge von Kupferoxyd wird im Borax ein Theil durch die innere Flamme zu Metall reducirt. — Mit Phosphorsalz geben die Kupferoxydverbindungen in der äufseren Flamme ein nicht so stark gefärbtes Glas wie mit Borax. Bei einem geringen Kupferoxydgehalte ist die Farbe des Glases warm grün, aber kalt blau; bei einem gröfseren Gehalte sind die Farben intensiver. — In der inneren Flamme wird die Perle braunroth und undurchsichtig; bei einem sehr geringen Kupferoxydgehalte aber wird sie nach langem Blasen manchmal farblos und beim Erkalten durchsichtig rubinroth. Ein Zusatz von Zinn befördert in letzterem Falle die Reduction sehr; die Farbe ist dann aber immer braunroth und undurchsichtig. Enthält das Kupferoxyd nur Spuren von Wismuth- oder Antimonoxyd, so

wird die mit Zinn behandelte Perle nicht braunroth, sondern mehr grau oder schwarz.

Mit Soda wird das Kupferoxyd auf Platindraht zu einem klaren grünen Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung undurchsichtig wird. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der inneren Flamme ausgesetzt, wird das Kupferoxyd reducirt; selbst die kleinsten Spuren eines Kupferoxydsalzes entdeckt man auf diese Weise durch die dem Kupfer eigenthümliche Farbe, nachdem die Kohle abgeschlämmt ist.

Die Kupferoxydauflösungen können also sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, gegen eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und gegen Schwefelammonium erkannt werden. Von Nickelauflösungen unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von Kali und gegen Schwefelwasserstoffwasser.

Durch die Gegenwart mancher organischer Substanzen in Auflösungen des Kupferoxyds kann dasselbe besonders beim Kochen zu Kupferoxydul reducirt werden. Dies geschieht namentlich durch Rohr-, Trauben- oder Milchzucker und durch andere ähnliche organische Körper. Aber immer erfolgt diese Reduction in neutralen Auflösungen langsam und ist nur unvollständig; schneller und vollständiger geschieht sie indessen in den meisten Fällen bei Gegenwart von freien Alkalien.

Das Verhalten der Kupferoxydauflösungen gegen Reagentien wird besonders durch nicht flüchtige organische Substanzen sehr verändert. Wenn die Auflösung des Kupferoxyds nur wenig durch solche Substanzen gefärbt ist, so wird in ihr durch überschüssig hinzugesetztes Kali kein Niederschlag hervorgebracht; die Flüssigkeit erhält aber dadurch eine blaue Farbe, welche der ähnlich ist, die in Kupferoxydauflösungen durch ein Uebermaafs von hinzugesetztem Ammoniak hervorgebracht wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn weifser Wein oder eine Zuckerauflösung oder eine Auflösung von Weinsteinsäure eine nicht unbeträchtliche Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, von Grünspan oder von einem anderen Kupfersalze enthält. Je mehr Kupferoxyd die Auflösung enthält, desto blauer ist dann die Farbe derselben. Wird eine solche blaue alkalische Kupferauflösung ge-

kocht, so wird in den meisten Fällen das Kupferoxyd reducirt, und es entsteht dann ein Niederschlag von gelbbraunem Kupferoxydulhydrat, dessen Farbe indessen oft rothbraun ist und der dann aus Kupferoxydul besteht. Manchmal wird dadurch das Kupfer fast gänzlich als Oxydul gefällt, wie z. B. wenn weifser Wein, der mit einem Kupfersalze versetzt ist, auf diese Weise behandelt wird. Oft bleibt indessen auch die Flüssigkeit nach dem Kochen blau, und es ist dann nur ein Theil des Kupfers als Kupferoxydul gefällt, wie dies z. B. bei Rohrzuckerauflösungen der Fall ist, welche Kupferoxyd enthalten; bisweilen wird auch durchs Kochen die blaue Flüssigkeit gar nicht verändert, wie z. B. bei Kupferoxydauflösungen, welche Weinsteinsäure enthalten. — Auflösungen von Rohrzucker und von Traubenzucker, zu welchen Kupferoxydauflösung und Kalihydrat hinzugefügt worden ist, unterscheiden sich dadurch, dass in letzteren schon in der Kälte der ganze Kupfergehalt als Oxydul abgeschieden wird, während dies bei den Rohrzuckerauflösungen nicht geschieht.

Wenn in diesen Flüssigkeiten nur Spuren von Kupferoxyd aufgelöst sind, so kann die Gegenwart desselben durch eine Auflösung von Kalihydrat nicht gefunden werden, da dann keine blaue Färbung durch dasselbe hervorgebracht wird, und auch beim Kochen kein Niederschlag von Kupferoxydul entsteht. Auch wenn die kupferhaltige Flüssigkeit durch die organischen Substanzen sehr dunkel gefärbt ist, kann durch eine Auflösung von Kali in derselben keine blaue Farbe hervorgebracht werden, und dies ist namentlich der Fall bei rothem Weine, der viel Kupferoxyd enthält. Es entsteht dann eine schmutzig-grüne, undurchsichtige Auflösung, und ein Niederschlag von gleicher Farbe; durchs Kochen aber wird rothbraunes Kupferoxydul gefällt.

Setzt man Ammoniak zu einer Kupferoxydauflösung, welche nicht-flüchtige organische Substanzen enthält, so muss die Menge des Kupferoxyds in derselben ziemlich beträchtlich und die Farbe derselben nicht dunkel sein, wenn dadurch eine blaue Färbung entstehen soll. Enthält z. B. weifser Wein ziemlich viel Kupferoxyd aufgelöst, so wird dieser durch überschüssig hinzugesetztes Ammoniak schmutzig-grün oder braun gefärbt, und nur wenn eine sehr grofse Menge Kupferoxyd in demselben aufgelöst ist, entsteht dadurch eine blaue Flüssigkeit. Wenn die Auflösung des Kupferoxyds durch organische Substanzen dunkel gefärbt ist, so kann in derselben, wenn sie auch ziemlich grofse Mengen von Kupferoxyd enthält, durch ein Ue-

bermaafs von Ammoniak keine blaue Farbe hervorgebracht werden. Rother Wein, welcher Kupferoxyd enthält, wird durch Ammoniak nur schmutzig-braun gefärbt; eine Veränderung, welche der ähnlich ist, welche rother Wein, der frei von Kupferoxyd ist, durch Ammoniak erleidet.

Zu den untrüglichsten Reagentien zur schnellen Entdeckung des Kupferoxyds in solchen Flüssigkeiten, welche nichtflüchtige organische Substanzen enthalten, gehört die Auflösung des Kaliumeisencyanürs. Selbst wenn die kleinsten Spuren von Kupferoxyd und sehr beträchtliche Mengen organischer Substanzen in der Auflösung zugegen sind, entsteht in derselben durch dieses Reagens derselbe charakteristische rothbraune Niederschlag wie in reinen Kupferoxydauflösungen. Es ist hierbei aber nothwendig, dass die Flüssigkeit entweder neutral oder etwas sauer, aber nicht alkalisch ist. Man kann auf diese Weise kleine Spuren von Kupferoxyd im weifsen Weine, in Zuckerauflösungen und anderen Auflösungen organischer Substanzen finden; indessen doch nur in solchen Auflösungen, die nicht dunkel gefärbt sind. In dunkel gefärbten Flüssigkeiten, z. B. im rothen Weine, kann man höchstens nur bedeutende Mengen von Kupferoxyd durch Kaliumeisencyanür entdecken.

Am sichersten findet man die kleinsten Spuren von Kupferoxyd in Auflösungen dadurch, dass man dasselbe durch blankes Eisen, z. B. durch eine Messerklinge, als metallisches Kupfer fällt. Es ist hierbei nöthig, dass die Auflösung neutral oder höchst wenig sauer sei. Ist sie stark sauer, so entwickelt das Eisen aus der Auflösung viel Wasserstoffgas, welches das gefällte Kupfer vom Eisen fortreifst, so dass es bei kleinen Mengen keinen Ueberzug auf demselben bilden kann. Auch wenn die Flüssigkeiten organische Substanzen enthalten, und ganz dunkel gefärbt, oder vollkommen undurchsichtig sind, so zeigt sich die geringste Menge Kupferoxyd durch einen kupferrothen Ueberzug auf dem Eisen. Enthält die Flüssigkeit nur sehr kleine Mengen Kupferoxyd, so zeigt sich der Ueberzug von metallischem Kupfer auf dem Eisen erst nach mehreren Stunden. Dieses Mittel ist zur Entdeckung kleiner Mengen von Kupferoxyd noch entscheidender als Schwefelwasserstoffgas. Denn in Auflösungen, die nur sehr kleine Mengen von Kupferoxyd, und dabei viele organische Substanzen enthalten, giebt zwar Schwefelwasserstoffwasser, oder in alkalischen Flüssigkeiten Schwefelammonium die Gegenwart des Kupferoxyds

durch eine braune (nicht schwarze) Färbung zu erkennen; um jedoch von der Gegenwart des Kupferoxyds sich vollständig zu überzeugen, muss man das gefällte Schwefelkupfer filtriren, und es durch das Löthrohr auf Kupfer untersuchen. Kleine Mengen von Schwefelkupfer lassen sich aber durch Filtriren schwer oder gar nicht abscheiden, da sie in Flüssigkeiten, welche organische Substanzen aufgelöst enthalten, sehr lange suspendirt bleiben. Aufserdem werden auch sehr unbedeutende Spuren von aufgelöstem Kupfer durch Schwefelwasserstoffwasser oft gar nicht mehr deutlich angezeigt, während sie durch blankes Eisen noch gefällt werden; und ist eine Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt, so kann man Schwefelwasserstoffwasser zur Entdeckung von aufgelöstem Kupferoxyd gar nicht anwenden.

Wenn breiartige oder feste organische Substanzen mit kleinen Mengen von Kupferoxyd gemengt sind, so digerirt man sie gewöhnlich mit Salpetersäure, oder in manchen Fällen auch mit verdünnter Schwefelsäure, und untersucht dann die filtrirte Flüssigkeit auf Kupferoxyd. Sehr geringe Spuren von Kupferoxyd kann man aber, wenn sie mit sehr vielen organischen Substanzen gemengt sind, auf diese Weise nicht entdecken. Es ist dann am besten, die Substanz mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali zu mengen, das Gemenge in einem hessischen Tiegel zu glühen, und die geglühte Masse zu zerreiben; es wird dann die Kohle durch Wasser abgeschlämmt, und die Spuren des reducirten Kupfers bleiben im Mörser zurück. Auf diese Weise kann man Kupfer in Speisen finden, die in kupfernen Gefäfsen gekocht worden sind, und im Brote, wenn dasselbe mit sehr kleinen Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd verfälscht worden ist.

Das Verfahren, welches man anzuwenden hat, um mit Sicherheit jede Spur von Kupfer in solchen Substanzen zu finden, ist folgendes: Die Substanz wird mit so vielem Wasser angerührt, dass man einen weichen Teig erhält, zu welchem man das Doppelte des Gewichtes von gepulvertem krystallisirten kohlensauren Natron mengt. Das Gemenge bringt man in einen hessischen Tiegel, erhitzt diesen nach und nach, und setzt ihn, nachdem man ihn bedeckt hat, eine Viertelstunde der Rothglühhitze aus. Nach dem Erkalten pulvert man die verkohlte Masse in einem geräumigen Achatmörser. Hierbei thut man erst einen Theil der Masse in den Mörser, befeuchtet sie mit Wasser, zer-

reibt sie sehr fein, bringt mehr Wasser in den Mörser, rührt das Ganze mit der Pistille mäfsig um, und giefst das Flüssige mit Vorsicht ab. Man pulvert dann die übrige Masse, und wiederholt das Abschlämmen der Kohle so lange; bis diese abgeschieden ist, worauf auf dem Boden des Mörsers kleine metallisch-glänzende Schuppen zurückbleiben, welche die Farbe des Kupfers haben. — Nimmt man hierbei weniger kohlensaures Natron, so wird zwar das Kupferoxyd reducirt, bleibt dann aber so fein zertheilt, dass es mit der Kohle weggeschlämmt werden kann. Auch ist es nöthig, den Tiegel gut roth glühen zu lassen, weil dadurch die Theilchen des reducirten Kupfers sich besser vereinigen können. Um zu verhindern, dass in der Hitze nicht ein Theil des kohlensauren Alkali's in den Boden des Tiegels dringt und die Masse desselben angreift, legt man auf den Boden ein Stück der auf Kupfer zu untersuchenden Substanz, welche nicht mit kohlensaurem Alkali gemengt ist. Statt des Achatmörsers darf man keinen Mörser von Porcellan oder von Steingut anwenden.

Sehr kleine Mengen von Kupferoxyd in organischen Substanzen bestimmt man auch auf die Weise, dass man eine Menge von ungefähr 200 Grammen derselben in einer Platinschale zu Asche verbrennt. Man übergiefst dieselbe in einer Porcellanschale mit so viel Salpetersäure, dass diese mit der Asche einen dünnen Brei bildet, und erhitzt das Gemenge so lange, bis der gröfste Theil der freien Säure verdunstet ist. Die Masse wird in Wasser aufgelöst und filtrirt. In der vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit findet man leicht das durch die Salpetersäure aufgelöste Kupferoxyd. Man kann dies durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür oder Schwefelammonium bewirken, nachdem im letzteren Falle die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und filtrirt worden ist. Besser ist es aber, das in der salpetersauren Flüssigkeit aufgelöste Kupferoxyd nach gehöriger Verdünnung mit Wasser vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer zu fällen, und dasselbe vor dem Löthrohre näher zu untersuchen.

Bei dieser Methode ist das Verbrennen der organischen Substanz zu Asche eine sehr langwierige Arbeit. Man erleichtert dieselbe, wenn man sich flacher Platinschalen bedient, die einen leichten Zutritt der Luft beim Verbrennen gestatten.

XXIX. Silber, Ag.

Das Silber hat eine silberweifse Farbe; es ist stark metallisch glänzend, sehr geschmeidig, etwas härter als Gold, aber bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar als dieses. Es wird durch die Luft bei keiner Temperatur oxydirt, doch nimmt es im geschmolzenen Zustande Sauerstoff aus der Luft auf, der aber beim Erkalten des Metalls entweicht. Vor dem Löthrohre auf Kohle geschmolzen, beschlägt dieselbe schwach dunkelroth. Sein specifisches Gewicht ist 10,4 bis 10,5.

Chlorwasserstoffsäure, selbst concentrirte, greift das Silber, wenn es auch damit erhitzt wird, nur auf der Oberfläche an, und verwandelt diese in Chlorsilber; die Menge des entstehenden Chlorsilbers ist indessen immer aufserordentlich gering. Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte an, und löst es auf; die Auflösung enthält Silberoxyd. Sehr verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Silber; concentrirte Schwefelsäure verwandelt aber das Silber in der Hitze, unter Entwicklung von schweflichter Säure, in schwefelsaures Silberoxyd. Durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali, oder durch Schmelzen mit reinen Alkalien beim Zutritt der Luft wird das reine Silber nicht oxydirt und angegriffen; aber beim öfteren Schmelzen der ätzenden Alkalien in Silbertiegeln wird das Silber spröde und brüchig. — Wenn Silber mit vielem Golde legirt ist, so dass letzteres mehr als ein Viertel der Legirung ausmacht, so löst sich das Silber darin nicht vollständig in Salpetersäure auf. Schmelzt man aber eine solche Legirung mit so viel Silber zusammen, dass in derselben das Gold nur den vierten Theil beträgt, so kann das Silber vollständig vom Golde durch Salpetersäure getrennt werden.

In der Weifsglühhitze kann das Silber das Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung zersetzen; es nimmt den Sauerstoff des Wassers auf, der indessen beim Erkalten des Silbers wieder entweicht, so dass dieses metallisch zurückbleibt.

Silberoxyd, $\dot{Ag}$.

Im reinen Zustande bildet das Silberoxyd ein graubraunes Pulver, welches im Sonnenlicht sich schwarz färbt, und unter

Sauerstoffgasentwicklung durch Rothglühhitze zu Silber reducirt wird. Das Oxyd löst sich leicht in Salpetersäure und einigen anderen Säuren auf. Es ist im feuchten Zustande selbst im reinen Wasser etwas auflöslich, und ertheilt demselben eine alkalische Reaction. — Die Salze des Silberoxyds sind farblos, viele werden aber durchs Sonnenlicht geschwärzt; gegen dasselbe geschützt, behalten sie ihre weifsé Farbe.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in den Auflösungen der Silberoxydsalze einen hellbraunen Niederschlag von Silberoxyd hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöslich ist, aber durch hinzugefügtes Ammoniak aufgelöst wird. — Durchs Kochen der Flüssigkeit wird der Niederschlag schwarz.

Ammoniak bewirkt, in sehr kleiner Menge zu Auflösungen von neutralen Silberoxydsalzen gesetzt, einen braunen Niederschlag von Silberoxyd, der mit grofser Leichtigkeit durch mehr Ammoniak aufgelöst wird. Enthält die Silberoxydauflösung freie Säure, so entsteht bei der Sättigung mit Ammoniak kein Niederschlag. — In einer Silberoxydauflösung, zu der Ammoniak im Ueberschuss gesetzt worden ist, bewirkt eine Auflösung von Kalihydrat einen weifsen Niederschlag, wenn der Ueberschuss des Ammoniaks nur gering war.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der in Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der sich ebenfalls in Ammoniak auflöst.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in Silberoxydauflösungen einen weifsen käseartigen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöst. In dieser Auflösung erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, und Säuren eine Fällung von weifsem Cyansilber, das in überschüssiger Säure nicht auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Silberoxyd, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verur-

sacht in neutralen Silberoxydauflösungen einen gelben Niederschlag von dreibasischem phosphorsauren Silberoxyd, der in Ammoniak auflöslich ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Auch in Salpetersäure ist der Niederschlag auflöslich, aber durch Sättigung der Säure mit Ammoniak erscheint er mit seiner gelben Farbe wieder. — War das phosphorsaure Natron vor dem Versuche geglüht, und dann in Wasser aufgelöst worden, so bewirkt diese Auflösung in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von zweibasischem phosphorsauren Silberoxyd. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist dann neutral, und der Niederschlag in Ammoniak und in Salpetersäure auflöslich. Durch Sättigung der salpetersauren Auflösung mit Ammoniak fällt er wieder mit weifser Farbe.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in neutralen Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd hervor, der in Ammoniak und in vieler Salpetersäure auflöslich ist.

Kohlensaure Baryterde fällt aus den Silberoxydauflösungen das Oxyd weder in der Kälte, noch durchs Kochen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Silbereisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt in Silberoxydauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Silbereisencyanid, der sehr viele Aehnlichkeit mit dem Niederschlage hat, der durch Ammoniak in Eisenoxydauflösungen hervorgebracht wird.

Galläpfelaufguss bringt in Silberoxydauflösungen sogleich keine Fällung hervor; durch längeres Stehen oder schneller durchs Erhitzen, wird aber aus der Auflösung das Silber metallisch als schwarzes Pulver abgeschieden, oder überzieht als schwarze metallisch-glänzende Haut die Wände des Glases.

Schwefelammonium giebt in Silberoxydsalzauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels und im Ammoniak unauflöslich ist.

Schwefelwasserstoffwaser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas giebt in neutralen, sauren und

ammoniakalischen Silberoxydauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

Metallisches Zink schlägt das Silber aus seinen Auflösungen metallisch nieder. Zunächst dem Zink ist das reducirte Silber schwarz, entfernt davon weifs. Auch Chlorsilber wird bei Gegenwart von Wasser durch Zink zu metallischem Silber reducirt.

Die Silberoxydauflösungen können auch noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen selbst in sehr verdünnten Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor. Wenn die Auflösung nur sehr wenig Silberoxyd enthält, so setzt sich der Niederschlag langsam ab, und ertheilt dann der Flüssigkeit eine weifse opalisirende Färbung; in gröfseren Mengen wird er beim Umrühren oder Umschütteln käseartig-flockig. In verdünnten Säuren ist dieser Niederschlag unlöslich. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst besonders beim Erhitzen etwas von ihm auf, und kleine Mengen von Chlorsilber können vollständig davon aufgelöst werden; durch Zusatz von Wasser wird indessen das aufgelöste Chlorsilber vollständig niedergeschlagen. Eben so verhalten sich sehr concentrirte Auflösungen von alkalischen Chlormetallen. Ammoniak löst das gefällte Chlorsilber auf; durch Uebersättigung vermittelst verdünnter Säuren wird es aus dieser Auflösung wiederum gefällt. — Dem Sonnenlicht ausgesetzt, verliert es sehr bald die weifse Farbe und wird auf der Oberfläche grau oder vielmehr violett. Durch die Beimengung einer sehr kleinen Menge von Quecksilberchlorür verliert es indessen die Eigenschaft, durchs Sonnenlicht gefärbt zu werden. — Das Chlorsilber wird durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien, selbst beim Kochen, nicht oder nur höchst unbedeutend zersetzt; wohl aber durch eine Auflösung von Kalihydrat, besonders beim Erhitzen; es verwandelt sich dann in schwarzes Silberoxyd, während Chlorkalium aufgelöst wird.

Eine Auflösung von Jodkalium bildet in Silberoxydauflösungen einen weifsen Niederschlag von Jodsilber, der einen Stich ins Gelbliche hat. In Ammoniak löst sich dieser fast gar nicht oder sehr unbedeutend auf; die gelbliche Farbe desselben wird aber dadurch in eine weifse verwandelt. In einem Ueberschuss einer Auflösung von Jodkalium ist er hingegen löslicher. In verdünnter Salpetersäure ist das gefällte Jodsilber unlöslich.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht zu verdünnten Silberoxydauflösungen einen dunkelrothbraunen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd, der in verdünnter Salpetersäure, in Ammoniak und in vielem Wasser auflöslich ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul verursacht in neutralen Silberoxydauflösungen eine weiße Fällung von metallischem Silber. (S. 118.) Frisch gefälltes Chlorsilber wird indessen durch eine Eisenoxydulauflösung nicht verändert.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, dass sie eine klare Flüssigkeit bildet, bewirkt einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, wenn sie in geringer Menge zu einer Silberoxydauflösung gesetzt wird. Wenn man indessen eine größere Menge von Zinnchlorür hinzufügt, so wird das Silber reducirt und als braunschwarzes Pulver gefällt, welches ein nur geringes Volumen hat.

Die weißen oder wenig gefärbten Niederschläge des Silbers zeichnen sich dadurch noch besonders aus, dass sie sich sehr bald auf der Oberfläche schwärzen, wenn sie im feuchten Zustande dem Licht ausgesetzt werden. Am leichtesten geschieht dies bei dem Niederschlage, der in Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure und Chlormetallauflösungen entsteht; wenig oder fast gar nicht geschieht es bei den Niederschlägen, die durch Auflösungen von Jodkalium und phosphorsaurem Natron in Silberoxydauflösungen bewirkt werden.

Die in Wasser auflöslichen Silberoxydsalze werden durchs Glühen zersetzt.

Die Auflösungen der neutralen Silberoxydsalze lassen das Lackmuspapier unverändert.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Silberoxyds werden fast alle von Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung erkennt man die Gegenwart des Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, da hierdurch der in Säuren unlösliche Niederschlag von Chlorsilber gefällt wird.

Vor dem Löthrohre lassen sich die Silberoxydsalze sehr bald zu metallischem Silber reduciren, besonders wenn sie vorher mit Soda gemengt sind; hierdurch können sie leicht erkannt werden. In Borax auf Platindraht in der äußeren Flamme werden die Silberoxydverbindungen und das Silberoxyd, so wie auch selbst das metallische Silber zum Theil aufgelöst, zum Theil

auch reducirt. Das Glas wird von der ungleichen Menge des aufgelösten Oxyds milchweifs oder opalartig. In der inneren Flamme wird das Oxyd reducirt. — In Phosphorsalz geben sie auf Platindraht in der äufseren Flamme ein gelbliches Glas, das von einem gröfseren Silbergehalte opalfarben wird, und gegen das Tageslicht gelblich, gegen Kerzenlicht röthlich aussieht. (Berzelius).

Die Silberoxydauflösungen können also sehr leicht an dem Niederschlage erkannt werden, der in ihnen durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt wird, da dieser sich vor allen anderen dadurch unterscheidet, dass er in Ammoniak auflöslich, und in verdünnten Säuren unlöslich ist.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen geschieht die Fällung der Silberoxydauflösungen durch Chlorwasserstoffsäure ungehindert.

XXX. Quecksilber, Hg.

Es zeichnet sich das Quecksilber vor allen anderen Metallen dadurch aus, dass es bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig ist; es ist um so flüssiger, je reiner es ist. Bei einer sehr niedrigen Temperatur, ungefähr bei — 40°, erstarrt das Quecksilber, und ist dann geschmeidig und weifs. Bei einer Temperatur von + 360° siedet es und wird gasförmig; das Quecksilbergas ist farblos. — Die Farbe des flüssigen Quecksilbers ist zinnweifs; es ist stark metallisch-glänzend. Es ist schwerer als Silber; sein specifisches Gewicht ist 13,5 bis 13,6.

Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft bleibt das Quecksilber unverändert; bei einer anhaltend erhöhten Temperatur, welche indessen nicht höher sein darf, als der Siedepunkt desselben, wird es beim Zutritt der Luft langsam zu Oxyd oxydirt, das indessen bei noch höherer Temperatur wieder zu Metall reducirt wird.

Chlorwasserstoffsäure, selbst wenn sie concentrirt ist, greift

das Quecksilber nicht an, wenn dasselbe auch damit erhitzt wird. Salpetersäure löst in der Kälte das Quecksilber nach und nach auf und verwandelt es bei einem Ueberschusse von Säure in neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul. Kocht man Salpetersäure mit einem Ueberschusse von Quecksilber, so wird letzteres ebenfalls nur in Oxydul, und zwar in basisch salpetersaures Quecksilberoxydul verwandelt, das beim Erkalten der Flüssigkeit sich krystallinisch abscheidet. Wenn man hingegen das Quecksilber mit einem Ueberschusse von Salpetersäure kocht, so wird dasselbe aufgelöst, und in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt. Erhitzt man Quecksilber mit einem Ueberschusse von Königswasser, so löst sich dasselbe vollständig auf; die Auflösung enthält Chlorid und salpetersaures Oxyd. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte das Quecksilber fast gar nicht an; wird aber Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wird es, unter Entwicklung von schweflichtsaurem Gase, in festes schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Wenn wenig Schwefelsäure angewandt wird, und man das Ganze nicht bis zum Siedepunkt der Säure erhitzt, so erhält man auch schwefelsaures Oxydul. Leitet man Chlorgas über Quecksilber, und erhitzt dasselbe gelinde, so wird es in Quecksilberchlorid verwandelt. — Das metallische Quecksilber kann, schon wegen seiner Flüchtigkeit, bei erhöhter Temperatur das Wasser nicht zersetzen.

Quecksilberoxydul, $\dot{H}g$.

Das Oxydul des Quecksilbers ist schwarz. Es kann aber nur schwer im reinen Zustande erhalten werden, gewöhnlich nur in seinen Verbindungen mit Säuren. Im freien Zustande zersetzt es sich äuſserst leicht, gewöhnlich in Quecksilber und in Quecksilberoxyd. Dies geschieht schon bei sehr gelindem Erhitzen; durch stärkere Hitze wird auch das letztere in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. Bei Behandlung mit Säuren, und besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, zerfällt das Oxydul ebenfalls sehr oft in metallisches Quecksilber und in Oxyd. Die Auflösung des Oxyduls erhält man am besten, wenn man einen Ueberschuss des Metalls mit Salpetersäure behandelt. — Die neutralen Salze des Quecksilberoxyduls sind weiſs, doch auch mehrere basische Salze des Quecksilberoxyduls sind von weiſser Farbe. Durchs Wasser werden die

Quecksilberoxydulsalze, besonders die löslichen, zersetzt. Es geschieht dies vorzüglich durchs Kochen mit Wasser, wobei sich alsdann metallisches Quecksilber ausscheidet; die Auflösung enthält Oxyd. Bei den salpetersauren Verbindungen des Oxyduls bilden sich durch Behandlung mit Wasser Salze von gelber Farbe, die Oxyd und Oxydul enthalten.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in denselben einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul hervor, der in einem Uebermaafse des angewandten Fällungsmittels unlöslich ist. Er enthält aufser dem Oxydul immer noch Metall und Oxyd.

Ammoniak bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen ebenfalls einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafse von Ammoniak unlöslich ist. In kalter verdünnter Salpetersäure ist er nicht löslich, damit gekocht giebt er einen weifsen Niederschlag. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sehr allmälig die schwarze Fällung in eine weifse von Quecksilberchlorür. — Die kleinsten Spuren von Ammoniak bringen schon eine schmutzig-braune Trübung in Quecksilberoxydulauflösungen hervor. (S. 21.)

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen schmutziggelben Niederschlag, der durchs Kochen schwarz wird, und in einem grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels fast auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron verursacht einen weifsen Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul, der durchs Kochen, unter Entweichung von Kohlensäuregas, schwarz gefärbt wird.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen sogleich eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber, während in der Auflösung Quecksilbercyanid entsteht.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt in geringer Menge einen grauen, in gröfserer Menge einen schwarzen Niederschlag in Quecksilberoxydulauflösungen hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxydul, der durch längeres Kochen mit Wasser grau wird.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in ihnen ebenfalls einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Quecksilberoxydul. Durchs Kochen mit Wasser wird derselbe schwärzlich.

Kohlensaure Baryterde zersetzt die Quecksilberoxydulauflösung schon in der Kälte. Es wird aber dadurch nicht Quecksilberoxydul gefällt, sondern dasselbe in Oxyd und in Metall zerlegt, welche beide abgeschieden werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Quecksilberoxydul, wenn die kohlensaure Baryterde längere Zeit in der Kälte mit der Quecksilberoxydulauflösung in Berührung gewesen ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bildet in Quecksilberoxydulauflösungen einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Quecksilbercyanür-Eisencyanür.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothbraunen Niederschlag von Quecksilbereisencyanid hervor, der aber nach längerer Zeit weifs wird.

Galläpfelaufguss bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen hellgelblichen Niederschlag.

Schwefelammonium verursacht in Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, das dem Oxydul entsprechend zusammengesetzt, und das in einem Ueberschusse des Fällungsmittels und im Ammoniak unauflöslich ist. In einer Auflösung von Kalihydrat löst es sich, wenn man vorher nicht zu wenig Schwefelammonium hinzugefügt hatte, auf, mit Zurücklassung von einem schwarzen Pulver, das metallisches Quecksilber ist, und als solches durch die Lupe erkannt werden kann, wenn es auf ein Filtrum von Löschpapier gebracht und mit einem Glasstabe gerieben wird. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Uebersättigung, vermittelst einer Säure, schwarzes Schwefelquecksilber, das dem Oxyde entsprechend zusammengesetzt ist, gefällt. — Enthält das angewandte Schwefelammonium viel Schwefel, so dass es eine starke gelbe Flüssigkeit bildet, so löst der durch dasselbe hervorgebrachte Niederschlag sich, ohne Hinterlassung von Quecksilber in Kalihydratlösung, vollständig auf.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in neutralen oder sauren Quecksilberoxydulauflösungen sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber hervor, auch wenn weit weniger Schwefelwasserstoffgas angewandt wird, als zur völli-

gen Zersetzung der Quecksilberoxydulauflösung nothwendig ist.

Metallisches Zink fällt aus den Quecksilberoxydulauflösungen das Quecksilber metallisch als graue Kügelchen; das fällende Metall behält sein Ansehen und amalgamirt sich nicht. Quecksilberchlorür, auch frisch gefälltes, wird durch Zink bei Gegenwart von Wasser nicht reducirt.

Die Quecksilberoxydulauflösungen können auch noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Chlorwasserstoffsäure und Auflösungen von Chlormetallen bringen, selbst in den kleinsten Mengen zu Quecksilberoxydulauflösungen hinzugefügt, einen weifsen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, der in einfachen sehr verdünnten Säuren unlöslich ist, und durch Ammoniak in einen schwarzen Niederschlag verwandelt wird. Mit Salpetersäure erhitzt löst das Chlorür sich auf, die Auflösung enthält salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird es graulich, und enthält metallisches Quecksilber; in der Säure ist etwas Chlorid aufgelöst. Durch Auflösungen von zweifach - kohlensaurem Kali und Natron, so wie durch kohlensaure Baryterde und Kalkerde wird das Chlorür nicht zersetzt.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt in Quecksilberoxydulauflösungen einen grünlichgelben Niederschlag, der durch einen gröfseren Zusatz des Fällungsmittels schwärzlich gefärbt wird, und in einem Ueberschuss desselben sich auflöst. Das gefällte Jodür enthält immer Jodid. In verdünnten Auflösungen wird gewöhnlich durch Jodkalium ein gelber Niederschlag von Jodür-Jodid hervorgebracht, der sehr leicht durch den Einfluss des Lichtes geschwärzt wird.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali giebt in Quecksilberoxydulauflösungen einen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in den Quecksilberoxydulauflösungen einen starken weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul scheidet aus den Quecksilberoxydulauflösungen das Quecksilber metallisch ab. Frisch gefälltes Quecksilberchlorür hingegen wird nicht dadurch zersetzt.

Ein Tropfen einer Quecksilberoxydulauflösung auf blankes Kupfer getröpfelt, und nach einiger Zeit mit Papier auf dem-

selben gerieben, hinterlässt eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer, die durch vorsichtiges Glühen wieder verschwindet.

Die Quecksilberoxydulsalze, die in Wasser auflöslich sind, werden durchs Glühen verflüchtigt, und erleiden dabei eine Zersetzung. Dasselbe ist auch der Fall bei den meisten von den im Wasser unlöslichen Quecksilberoxydulverbindungen. Quecksilber-Chlorür und -Bromür verflüchtigen sich unzersetzt, und zwar ohne vorher zu schmelzen.

Die Auflösungen der Quecksilberoxydulsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyduls werden gröfstentheils von verdünnter Salpetersäure aufgelöst. In dieser sauren Auflösung entsteht durch Chlorwasserstoffsäure, wenn keine höhere Oxydation statt gefunden hat, ebenfalls der weifse Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich in Ammoniak nicht auflöst, sondern dadurch schwarz wird.

Werden Quecksilberoxydulsalze in einer Glasröhre, die an dem einen Ende zugeschmolzen ist, mit trockener Soda, Kalkerde, Bleioxyd, oder anderen basischen Substanzen gemengt, und durch die Flamme des Löthrohrs geglüht, so sublimirt sich Quecksilber als ein grauer Anflug, in welchem sehr leicht, bei Berührung mit einem Glasstäbchen, sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. Hierdurch können die kleinsten Mengen von Quecksilberoxydulsalz entdeckt werden. Es ist aber nothwendig, die Substanzen recht trocken anzuwenden, weil durch Wasserdämpfe der Versuch leicht missglücken kann. Wenn indessen Quecksilber-Chlorür oder -Bromür mit sehr trockener Soda auf diese Weise behandelt wird, so kann ein Theil desselben unzersetzt von der Soda durch Erhitzung verflüchtigt werden. Man vermeidet dies, wenn man das Gemenge des Quecksilber-Chlorürs oder -Bromürs mit der Soda vor der Erhitzung sehr wenig befeuchtet. In diesem Falle muss indessen die Röhre beim Erhitzen mehr horizontal gehalten werden, damit das Wasser, welches sich beim Erhitzen im kälteren Theile derselben absetzt, nicht auf die erhitzte Stelle des Glases herabfliefst, und das Glas zerspringt. Besser ist es, durch gelindes Erhitzen über einer Flamme ohne Hülfe des Löthrohrs das Wasser abzutreiben, dasselbe durch Löschpapier aufsaugen zu lassen, und dann durch eine stärkere Hitze das Sublimat von Quecksilber zu erzeugen.

Die Quecksilberoxydulsalze können also in ihren Auflösungen durch das Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure sehr leicht erkannt werden, da der hierdurch entstehende Niederschlag in verdünnten Säuren unlöslich ist, und durch Ammoniak in einen schwarzen verwandelt wird, wodurch er sich von dem durch Chlorwasserstoffsäure in Silberoxyd- und Bleioxydauflösungen hervorgebrachten unterscheidet. Auf trockenem Wege kann man sich sehr leicht durch die Darstellung von Quecksilberkugeln vermittelst Soda von der Gegenwart des Quecksilbers überzeugen.

Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}$.

Das Oxyd des Quecksilbers ist im reinen Zustande gewöhnlich krystallinisch, und hat dann eine zinnoberrothe Farbe; durch sehr feines Pulvern bekommt es einen Stich ins Oraniengelbe. Das auf nassem Wege durch Fällung erhaltene Oxyd hat gewöhnlich diesen Stich ins Gelbliche; doch wird es auch oft von ganz rother Farbe erhalten. In Wasser ist es nicht ganz unlöslich. Bei schwacher Hitze färbt es sich schwarz und nimmt beim Erkalten die rothe Farbe wieder an. Durch stärkere Hitze wird es in Sauerstoffgas und in metallisches Quecksilber zersetzt. Enthält es noch kleine Spuren von Salpetersäure, so zeigen sich hierbei röthliche Dämpfe. Durch eine lange Einwirkung des Lichtes wird es auf der Oberfläche etwas geschwärzt. Ist das Quecksilberoxyd mit Mennige verunreinigt, so bleibt, wenn es in einer kleinen, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre so lange erhitzt wird, bis die Zersetzung des Quecksilberoxyds vollständig geschehen ist, geschmolzenes Bleioxyd zurück; — ist das Quecksilberoxyd hingegen mit Ziegelmehl verfälscht, so bleibt dieses beim Erhitzen des Oxyds unverändert zurück. Das Quecksilberoxyd löst sich in Säuren leicht auf. Enthält das Oxyd Spuren von Oxydul, wie dies der Fall ist, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen war, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer nicht klaren Flüssigkeit auf; die Auflösung ist dann milchicht von suspendirtem Chlorür. Ist das Oxyd mit Mennige verfälscht, so bildet sich bei der Auflösung in Salpetersäure braunes Bleioxyd (S. 142), wodurch die Verfälschung leicht erkannt werden kann.

Die Salze des Quecksilberoxyds sind im neutralen Zustande gewöhnlich farblos, im basischen oft gelb, aber auch farblos. Sie lösen sich nicht unzersetzt im Wasser auf, sondern werden

durch dasselbe zersetzt, indem das Oxyd sich abscheidet, jedoch selten rein, sondern gewöhnlich als basisches Salz; es bleibt freie Säure nebst mehr oder weniger von dem Quecksilberoxydsalze aufgelöst. Heifses Wasser bewirkt die Zersetzung schneller und vollständiger als Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Wenn man eine freie Säure, z. B. Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, zum Wasser setzt, so kann man die Abscheidung des Oxyds oder des basischen Salzes verhindern. — Eine Ausnahme in dieser Hinsicht macht das Quecksilberchlorid, so wie auch das Bromid und Cyanid, indem dieselben sich unzersetzt im kalten und warmen Wasser auflösen und durch keine noch so grofse Menge desselben in basische Salze verwandelt werden. — Auch durch concentrirte Schwefelsäure, so wie durch Salpetersäure wird das Chlorid weder in der Kälte, noch beim Erhitzen zersetzt.

Die Auflösung des Quecksilberchlorids verhält sich gegen mehrere Reagentien auf eine andere Weise als die der Quecksilberoxydsalze, deren vollkommene Auflösung durch eine hinreichende Menge von freier Säure bewirkt worden ist.

Die Quecksilberchloridauflösung verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat, in einem Ueberschuss zur Quecksilberchloridauflösung gesetzt, bewirkt in ihr einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, der unlöslich in dem Fällungsmittel ist, wenn dasselbe in noch gröfserer Menge hinzugefügt wird. Wird eine zu geringe Menge Kalilösung zur Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so ist der Niederschlag mehr rothbraun und besteht aus einem basischen Salze. — Enthält die Quecksilberchloridauflösung Chlorammonium, so entsteht durch Kalihydrat ein weifser Niederschlag, welcher eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie der, welcher in Quecksilberchloridauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird; durch sehr viel hinzugesetzte Kalilösung wird derselbe gelblich. — Wenn die Quecksilberchloridauflösung sehr viel freie Säure enthält, so wird durch einen Ueberschuss von Kalihydrat entweder kein, oder erst nach längerer Zeit ein geringer Niederschlag bewirkt.

Ammoniak giebt in Quecksilberchloridauflösungen einen weifsen Niederschlag von Quecksilberamid-Chlorid, der in einem Uebermaafse von Ammoniak unlöslich ist, aber durch freie Säuren aufgelöst werden kann.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder

Natron bewirkt in Quecksilberchloridauflösungen einen rothbraunen Niederschlag, der im überschüssig zugesetzten einfach-kohlensauren Alkali unlöslich ist, und durch dieses Uebermaafs des Fällungsmittels seine Farbe nicht verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberoxyd mit Quecksilberchlorid. Enthält die Quecksilberchloridauflösung Chlorammonium, so entsteht in derselben durch kohlensaures Kali ein weifser Niederschlag, welcher von derselben Beschaffenheit, wie der Niederschlag ist, der unter ähnlichen Umständen durch Kalihydratlösung hervorgebracht wird, nur wird jener nicht so leicht gelblich wie dieser.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron erzeugt, wenn sie sehr frisch bereitet worden ist, keine Fällung in Quecksilberchloridauflösungen, oder nur eine sehr geringe weifsliche. Nach längerer Zeit bildet sich jedoch eine geringe Menge eines rothen Niederschlages. Durchs Kochen wird eine schmutzig-braunrothe Fällung bewirkt. — Enthält das angewandte Bicarbonat auch nur eine sehr geringe Menge von einfach-kohlensaurem Alkali, so wird sogleich ein rother Niederschlag in der Quecksilberchloridauflösung erzeugt.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt in einer Quecksilberchloridauflösung keine Trübung, oder nur eine schwache Opalisirung, welche durch mehr Cyankalium verschwindet. In dieser Auflösung entsteht durch Schwefelammonium ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verursacht in Quecksilberchloridauflösungen einen weifsen Niederschlag von ähnlicher Beschaffenheit, wie der, welcher in Quecksilberchloridauflösungen durch Ammoniak hervorgebracht wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der Quecksilberchloridauflösung keine Fällung hervor. Erst durch Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag.

Auch durch eine Auflösung von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali wird in einer Quecksilberchloridauflösung kein Niederschlag hervorgebracht. Durch Zusatz von Ammoniak entsteht eine weifse Fällung.

Kohlensaure Baryterde fällt aus einer Quecksilberchloridauflösung nicht Quecksilberoxyd, weder in der Kälte, noch beim Kochen. Im letzteren Falle setzt sich nur etwas braunrothes Oxyd an den Rändern des Gefäfses ab.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul

verändert eine Quecksilberchloridauflösung nicht, und scheidet aus ihr kein Quecksilber ab.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Quecksilberchloridauflösungen einen weifsen Niederschlag, der bei längerem Stehen blau wird, indem sich Berlinerblau bildet, und in der Flüssigkeit Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt in Quecksilberchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Galläpfelaufguss bewirkt in Quecksilberchloridauflösungen keine Fällung.

Schwefelammonium bildet, wenn es in geringer Menge zu Quecksilberchloridauflösungen gesetzt wird, einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der aber durch Schütteln mit dem noch aufgelösten unzersetzten Quecksilberchlorid vollständig weifs wird, und sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Dieser weifse Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid. Setzt man nach und nach mehr Schwefelammonium hinzu, so wird die Farbe des Niederschlages eine Mengung von Weifs und Schwarz. Durch die verschiedenen Mengungen der genannten Verbindung mit Schwefelquecksilber entstehen Niederschläge, welche im Anfange rothbraun erscheinen können. Bei einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist der Niederschlag vollständig schwarz, und besteht dann, nachdem die genannte Verbindung vollständig durch das Schwefelammonium zersetzt worden ist, nur aus Schwefelquecksilber, welches in der Kälte im Ueberschuss von Schwefelammonium unauflöslich ist. Eben so ist es in Ammoniak unlöslich; aber von einer Auflösung von Kalihydrat wird es vollständig unter Bildung von Schwefelkalium aufgelöst, wenn man vorher nicht zu wenig Schwefelammonium hinzugefügt hat. Aus dieser Auflösung wird es durch Uebersättigung vermittelst einer Säure gefällt. — Das gefällte Schwefelquecksilber wird von reiner Salpetersäure und von reiner Chlorwasserstoffsäure selbst beim Kochen nicht angegriffen und behält seine schwarze Farbe; aber von einer Mengung beider Säuren wird es sehr leicht zersetzt.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas verhält sich gegen Quecksilberchloridauflösungen eben so wie Schwefelammonium; doch sind die Erscheinungen bei ersteren weit besser zu beobachten.

Metallisches Zink verhält sich gegen eine Quecksilber-

chloridauflösung ähnlich wie gegen eine Quecksilberoxydulauflösung (S. 177.); denn das Quecksilber wird in Gestalt von grauen Kügelchen gefällt, und das Zink amalgamirt sich nicht. Hat man hingegen zu einer Quecksilberchloridauflösung Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird das in die Auflösung gelegte Zink sehr bald blank und glänzend. Es findet dabei keine Gasentwicklung statt; nur einige Gasblasen adhäriren beständig an der Oberfläche des amalgamirten Metalls. Das Quecksilber wird nur unvollständig und nach langer Zeit aus der Auflösung gefällt. — Legt man metallisches Zink in Chlorwasserstoffsäure, und giefst, wenn die Wasserstoffgasentwicklung sehr stark im Gange ist, eine Auflösung von Quecksilberchlorid hinzu, so hört plötzlich die Gasentwicklung auf, das Zink wird glänzend und blank, indem es sich amalgamirt, und das Quecksilber ist selbst nach mehreren Tagen nur unvollständig aus der Auflösung ausgeschieden. — Aehnlich wie Chlorwasserstoffsäure die Fällung des Quecksilbers durch Zink aus der Chloridauflösung verhindert oder erschwert, wirkt auch verdünnte Schwefelsäure; es scheidet sich hierbei Quecksilberchlorür ab, das durch Zink nicht verändert wird. — Auch Salpetersäure verhält sich wie die beiden anderen genannten Säuren. Hat man Zink in Salpetersäure gelegt, so wird die heftige Entwicklung von Stickstoffoxydgas sogleich durch Hinzufügung von Quecksilberchloridauflösung gehemmt. Es bildet sich hierbei auch Quecksilberchlorür, und das Zink amalgamirt sich.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd, welches im festen Zustande immer basisch ist, wird durch wiederholtes Behandeln mit warmem Wasser endlich ganz in reines Quecksilberoxyd verwandelt. Es löst sich nur dann im Wasser auf, wenn zu demselben Salpetersäure gesetzt worden ist. Diese Auflösung verhält sich gegen Reagentien folgendermaafsen:

Eine Auflösung von Kalihydrat verhält sich gegen dieselbe, wie gegen eine Quecksilberchloridauflösung.

Ammoniak in geringer Menge zu der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung gesetzt, giebt einen weifsen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht auflöst; hat man hingegen viel Ammoniak hinzugefügt, durch welches der entstandene weifse Niederschlag nicht aufgelöst wird, so wird derselbe durch Salpetersäure gelöst, jedoch etwas schwierig. Leicht hingegen ist der durch Ammoniak in salpetersaurer Quecksilberoxydauflösung entstandene Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure löslich. — Hat man zur Auflösung des salpetersauren Quecksilber-

oxyds sehr viel Salpetersäure gesetzt, so entsteht durch Uebersättigung mit Ammoniak kein Niederschlag.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt in der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung eine rothbraune Fällung von einem basischen Salze. In einer Auflösung, zu welcher man viel Salpetersäure und Ammoniak hinzugefügt hat, wird durch kohlensaures Alkali ein weifser Niederschlag hervorgebracht.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bildet sogleich eine rothbraune Fällung von einem basischen Salze, auch wenn das Bicarbonat ganz frei von Carbonat ist.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in der salpetersauren Oxydauflösung einen weifsen Niederschlag hervor, der in mehr Cyankalium auflöslich ist. In dieser Auflösung wird durch Schwefelammonium Schwefelquecksilber gefällt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bildet in der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung, obgleich dieselbe sauer ist, sogleich einen weifsen Niederschlag.

Dies ist auch der Fall, wenn eine Auflösung von Oxalsäure zu derselben hinzugefügt wird.

Kohlensaure Baryterde schlägt aus der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung das Oxyd als basisches Salz schon in der Kälte und sogleich vollständig nieder.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul scheidet schon in der Kälte alles Quecksilber metallisch aus einer salpetersauren Oxydauflösung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verhält sich gegen eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wie gegen eine Quecksilberchloridauflösung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung einen gelben Niederschlag hervor.

Gegen Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffgas verhält sich die salpetersaure Quecksilberoxydauflösung ähnlich wie Quecksilberchloridauflösung. Der weifse Niederschlag, welcher im Anfang entsteht, wenn wenig von den Reagentien hinzugefügt wird, besteht aus einer Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber. Er setzt

sich schneller ab, als die Fällung, die unter ähnlichen Umständen in Quecksilberchloridauflösung entsteht.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd wird durch kaltes, schneller durch warmes Wasser in basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd von gelber Farbe verwandelt, welches durch kein Uebermaafs des Wassers weiter zerlegt wird. Das neutrale Salz löst sich nur dann zu einer klaren Flüssigkeit auf, wenn eine hinreichende Menge einer freien Säure hinzugefügt wird. Wählt man dazu verdünnte Schwefelsäure, so wird eine ziemlich bedeutende Menge davon erfordert. Eine solche Auflösung verhält sich gegen Reagentien auf eine ähnliche Weise, wie die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, zu welcher man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat. Auflösungen von Kalihydrat und einfach- oder zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirken darin zuerst, wenn sie in solchen Mengen hinzugefügt werden, dass die Säure noch etwas vorwaltet, eine gelbe Fällung von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd; nach der Uebersättigung wirken sie wie auf die salpetersaure Quecksilberoxydverbindung. Eben so verhalten sich auch kohlensaure Baryterde und Kalkerde. Ammoniak bringt in der schwefelsauren Quecksilberoxydauflösung wegen der grofsen Menge der freien Säure keine Fällung nach der Uebersättigung hervor. Auch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron erzeugt aus derselben Ursache keinen Niederschlag; wohl aber eine Auflösung von Oxalsäure.

Gegen Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, gegen Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffgas verhält sich die Auflösung der schwefelsauren Quecksilberoxyds wie die des salpetersauren.

Die Quecksilber-Chlorid- und -Oxydauflösungen können noch durch folgende Reagentien erkannt werden:

Eine Auflösung von Jodkalium bringt in ihnen einen zinnoberrothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, der aber im überschüssig zugesetzten Jodkalium, oder in überschüssig vorhandener Quecksilberoxydauflösung und in Chlorwasserstoffsäure, auflöslich ist.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali bewirkt in nicht sehr verdünnten Quecksilberoxydauflösungen einen gelbrothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxyd.

Gegen metallisches Kupfer verhalten sich die Auflösungen des Quecksilberchlorids, wie die des Quecksilberoxyduls. (S. 177.)

Beim Glühen verflüchtigen sich die im Wasser auflöslichen und die darin unauflöslichen Quecksilberoxydsalze, wie die Quecksilberoxydulsalze, und werden dabei zersetzt. Quecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid verflüchtigen sich unzersetzt. Die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids findet auch, wenn gleich in einem geringen Grade, statt, wenn dasselbe in Wasser aufgelöst ist. Wird von einer wässerigen Auflösung des Salzes auch bei gelinder Hitze ein Theil des Auflösungsmittels abdestillirt, so enthält das Destillat etwas Quecksilberchlorid. Dies ist auch sogar der Fall, wenn man Auflösungen des Chlorids in Alkohol und Aether eben so behandelt.

Die Auflösungen der neutralen Quecksilberoxydsalze röthen das Lackmuspapier.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Quecksilberoxyds sind fast alle in Säuren auflöslich. In dieser sauren Auflösung kann man die Gegenwart des Quecksilberoxyds am besten durch sehr allmäliges Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser erkennen, wodurch beim Umschütteln, wenn ein Uebermaafs von unzersetztem Quecksilberoxyd in der Auflösung noch vorhanden ist, ein weifser Niederschlag entsteht, der lange suspendirt bleibt, und durch ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser sich in einen schwarzen, schweren Niederschlag verwandelt.

Vor dem Löthrohre lassen sich die Quecksilberoxydsalze, wenn sie mit Soda gemengt sind, wie die Quecksilberoxydulsalze (S. 178), leicht reduciren. Quecksilber-Chlorid und -Bromid können mit Soda gemengt bei der Erhitzung zum Theil unzersetzt, zum Theil als Chlorür und Bromür verflüchtigt werden, was um so leichter geschehen kann, je trockener das Gemenge ist. Man kann dies vermeiden, wenn das Gemenge vor der Erhitzung sehr wenig befeuchtet wird. Es wird alsdann das Kölbchen erst sehr gelinde über der Spiritusflamme, ohne Hülfe des Löthrohrs, erhitzt; dadurch verflüchtigt sich das Wasser, welches durch Löschpapier fortgenommen werden muss, wenn es sich im Halse zu Tropfen verdichtet hat. Man muss hierbei das Kölbchen horizontal halten, damit das Wasser nicht zu der erhitzten Stelle zurückfliefsen kann. Wenn durch das Erwärmen keine Wasserdämpfe mehr entweichen, wird das Gemenge mit Hülfe des Löthrohrs stark erhitzt, wodurch metallisches Quecksilber ohne

Chlor- oder Brommetall sich verflüchtigt und sich in Gestalt von Kügelchen im Halse des Kolbens absetzt. — Ist eine Quecksilberverbindung durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium gefällt worden, so kann aus dem erhaltenen Schwefelquecksilber, wenn dasselbe nach dem Trocknen mit Soda gemengt worden ist, ebenfalls das Quecksilber metallisch wie aus den Oxydverbindungen mit Hülfe des Löthrohrs verflüchtigt werden, und sich, geschieht der Versuch in einem Kölbchen, in dem Halse desselben in Gestalt von Kügelchen absetzen. Hierbei sublimirt sich nur ein sehr kleiner Theil des Schwefelquecksilbers unzersetzt, und zwar um so weniger, je inniger die Soda mit dem Schwefelmetall gemengt worden war. Ein Befeuchten des Gemenges mit Wasser ist in diesem Falle nicht nöthig und ganz ohne Wirkung.

Wenn die Menge des verflüchtigten Quecksilbers im Halse des Kölbchens sehr gering ist, und auch nach Berührung mit einem dünnen Glasstäbchen nicht als metallische Kügelchen mit bloſsen Augen erkannt werden kann, so gelingt dies vermittelst der Besichtigung mit einer guten Lupe.

Wenn man Quecksilberoxyd, das durch Mennige oder Ziegelmehl verfälscht ist, durchs Löthrohr auf Kohle oder im Kölbchen erhitzt, so bleibt Blei, Bleioxyd oder das Ziegelmehl auf der Kohle oder im Kölbchen zurück, wodurch diese Verfälschung leicht entdeckt werden kann.

Die Quecksilberoxydsalze können also durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium, oder, da dieses zu concentrirt ist, besser durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser erkannt und von den Salzen aller anderen Oxyde unterschieden werden. Auf trockenem Wege kann man sich leicht und sicher durch die Bildung der Quecksilberkugeln von der Gegenwart dieses Metalls überzeugen.

Durch die Gegenwart solcher organischer Substanzen, die sich nicht unzersetzt verflüchtigen lassen, kann das Verhalten der Auflösungen des Quecksilberoxyds oder Quecksilberchlorids gegen die angeführten Reagentien sehr verändert werden, selbst wenn auch die Flüssigkeit dadurch gar nicht gefärbt ist. Setzt man z. B. Zucker oder organische, nicht flüchtige Säuren zu einer Quecksilberoxydauflösung, so wird in der-

selben durch überschüssig hinzugefügtes Kali nicht sogleich eine Fällung bewirkt, wenn die Auflösung nur wenig Quecksilberoxyd enthält; in einer concentrirten Auflösung desselben entsteht ein schmutzig-gelber Niederschlag, wenn die Menge der organischen Substanz nicht sehr bedeutend war. In beiden Fällen setzt sich jedoch nach längerer Zeit ein schwerer, schwarzer Niederschlag ab, der Quecksilberoxydul und sehr viel metallisches Quecksilber enthält. Durchs Kochen wird dieser schwarze Niederschlag sogleich hervorgebracht. Dieselben Erscheinungen sieht man, wenn statt des Kali's eine Auflösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali angewandt wird. Ohne Zusatz von Alkali würde die Reduction zu metallischem Quecksilber nicht statt gefunden haben. Durch Ammoniak entsteht in solchen Quecksilberoxydauflösungen nur ein weifser Niederschlag, der auch nach längerer Zeit weifs bleibt, und beim Kochen nur zum Theil eine schwarze Farbe erhält.

Man giebt häufig an, dass durch Einwirkung von organischen Substanzen auf eine Quecksilberchloridauflösung Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber erzeugt werde. Dies ist indessen nur selten der Fall. Denn vorzüglich nur beim Zusatz von feuerbeständigem Alkali erfolgt eine Reduction des Quecksilberchlorids zu Oxydul und Metall. Oft bildet eine Quecksilberchloridauflösung weifse Niederschläge in Auflösungen organischer Substanzen, aber diese bestehen gewöhnlich aus einer Verbindung der organischen Substanz mit entstandenem Quecksilberoxyd, und enthalten kein Quecksilberchlorür, wie dies häufig angenommen worden ist. Durch Zusatz von Alkali jedoch werden dieselben, besonders beim Erwärmen, zu Oxydul und Metall reducirt.

Wenn Quecksilberoxydauflösungen durch organische Substanzen dunkel gefärbt sind, z. B. wenn sie rothen Wein enthalten, so entstehen in denselben durch Auflösungen von Kali sogleich dunkelgefärbte Niederschläge von verschiedenen Farben, die beim Stehen, oder schneller noch beim Kochen, schwarz werden und Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber enthalten. Weifser Wein, der viel Quecksilberchlorid aufgelöst enthält, wird durch Kaliauflösung braunroth gefärbt, ohne dass sich sogleich ein Niederschlag zeigt; erst nach längerer Zeit, oder schneller noch durchs Kochen, entsteht eine schmutzigbraunrothe, und endlich eine graue Fällung.

Wenn Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser

im Ueberschusse zu Quecksilberoxydauflösungen, die organische Substanzen aufgelöst enthalten, gesetzt wird, so entsteht in manchen Fällen keine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber. Der entstehende Niederschlag ist oft nach den verschiedenen organischen Substanzen gelb oder braun gefärbt, und wird erst durch Zusatz von Ammoniak schwarz. Aber selbst wenn sogleich eine schwarze Fällung von Schwefelquecksilber entsteht, so ist diese in den dunkelgefärbten Flüssigkeiten gewöhnlich schwer zu bemerken. Um sich von der Gegenwart des Quecksilbers bestimmt zu überzeugen, muss der Niederschlag des Schwefelquecksilbers filtrirt, getrocknet, und durchs Löthrohr in einer kleinen, an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre, mit Soda gemengt, zu metallischem Quecksilber reducirt werden.

Da aber bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen das Schwefelquecksilber lange suspendirt in der Flüssigkeit bleiben kann, und sich dann nur schwer oder oft auch gar nicht filtriren lässt, so muss man vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die organischen Substanzen in der Flüssigkeit ganz oder doch gröfstentheils zerstören. Es geschieht dies durch Salpetersäure, oder besser, wenn zu der Flüssigkeit, nachdem sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, chlorsaures Kali oder Chlorkalk gesetzt, und durch eine sehr gelinde Digestion die Zersetzung so wie die Verjagung des überschüssigen Chlors befördert wird. Auch wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers sehr gering gewesen ist, wird es durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber gefällt, welches sich gut filtriren und aussüfsen lässt. Aus der kleinsten Menge desselben kann man nach dem Trocknen und nach Mengung mit Soda das Quecksilber metallisch verflüchtigen (S. 187), und die Kügelchen desselben durch die Lupe im Halse des Kölbchens erkennen.

Um eine geringe Menge Quecksilber in Flüssigkeiten zu entdecken, welche organische Substanzen enthalten, bedient man sich häufig eines blanken Kupferbleches, welches man in die Auflösung stellt. Die Flüssigkeit muss neutral oder nicht zu stark sauer sein; aber selbst aus einer alkalischen Flüssigkeit kann durch Kupfer das Quecksilber gefällt werden; übrigens kann die Auflösung ganz dunkel gefärbt sein und organische Substanzen jeglicher Art aufgelöst enthalten. Das Kupfer überzieht sich nach einiger Zeit, wenn auch nur kleine Spu-

ren von Quecksilber in der Auflösung enthalten sind, mit einem grauen Ueberzug, der, mit Papier gerieben, eine scheinbare Versilberung auf dem Kupfer hervorbringt, die durch geringes Erhitzen wieder verschwindet. Wenn die Menge des aufgelösten Quecksilbers ganz aufserordentlich gering gewesen war, so ist die scheinbare Versilberung auf dem Kupfer weniger deutlich, da dann die eigenthümliche Farbe des Kupfers durchschimmert; in diesem Falle muss man an einigen Stellen durch Erhitzen die Farbe des Kupfers wieder hervorbringen, wodurch dann die geringe Versilberung an den nicht erhitzten Stellen des Kupfers auffallender wird. — Nie indessen kann man auf diese Weise die Gegenwart des Quecksilbers so genau bestimmen, wie in der durch Salpetersäure oder Chlor entfärbten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas, und durch Behandlung des erhaltenen Schwefelquecksilbers mit Soda nach der oben beschriebenen Methode.

Um in einer Flüssigkeit die kleinsten Spuren von einem aufgelösten Quecksilbersalze zu entdecken, bedient man sich häufig folgender Methode. Man umwickelt einen Streifen von reinem Goldblech, oder einen dickeren Golddraht spiralförmig mit einem dünnen Streifen von Stanniol, und taucht ihn in die zu prüfende Flüssigkeit, nachdem man dieselbe durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat. Nach einiger Zeit (bei sehr kleinen Mengen von aufgelöstem Quecksilber nach mehreren Stunden) hat sich dasselbe auf das Gold gefällt und letzteres gebleicht, wodurch sich seine Gegenwart zu erkennen giebt. Man braucht darauf nur das Gold zu erhitzen, um sich durch die Verflüchtigung des Quecksilbers sicher von der Anwesenheit desselben zu überzeugen; das Gold erhält dadurch seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder.

Obgleich durch diese Methode sich geringe Mengen von Quecksilber entdecken lassen, so kann sie, nach Orfila, dennoch manchmal irre leiten. Mit der Zeit löst sich nämlich etwas vom Zinne auf, das sich wiederum reducirt, und das Gold, auch bei Abwesenheit von Quecksilber, weifs färbt. Wird dasselbe erhitzt, so kann es selbst in diesem Falle manchmal seine gelbe Farbe wieder erhalten. Es ist daher besser, das Gold nicht zu erhitzen, sondern es mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren. Rührte die weifse Farbe des Goldes von reducirtem Zinne her, so wird letzteres von der Säure aufgelöst, und das Gold erhält seine gelbe Farbe wieder; war indessen Queck-

silber die Ursache der weifsen Farbe des Goldes, so verschwindet dieselbe durch die Säure nicht. Man nimmt dann das Gold aus der Säure, legt es in eine schmale Glasröhre, welche an dem einen Ende zugeschmolzen ist, und erhitzt es, wobei sich deutlich ein wenig Quecksilber sublimirt und das Gold wiederum gelb wird.

Man hat indessen diese Vorsichtsmaafsregeln nicht nöthig, wenn man sich statt des Zinnes eines Drahtes von reinem Eisen bedient, den man mit dem Goldblech in Berührung bringt, und beides in die durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Flüssigkeit taucht. In diesem Falle kann das Gold nur bei Gegenwart von Quecksilber weifs überzogen werden. Von dem Golde kann das Quecksilber durch Erhitzung verflüchtigt, und als solches erkannt werden, wenn seine Menge nicht zu gering gewesen ist.

Diese Reduction des Quecksilbers aus Flüssigkeiten kann angewandt werden, wenn dieselben organische Substanzen aufgelöst enthalten und ganz dunkel gefärbt sind. Man ist indessen in einem Irrthume, wenn man glaubt, dass durch die erwähnte kleine galvanische Kette die kleinsten Mengen des Quecksilbers mit der gröfsten Sicherheit erkannt werden können. Die Bleichung des Goldes erfolgt zwar bei den kleinsten Mengen; aber diese kann, wie schon oben bemerkt wurde, bisweilen auch aus anderen Ursachen herrühren. Wenn das Gold durch aufserordentlich kleine Mengen von Quecksilber gebleicht worden ist, so kann man oft, wenn man dasselbe in einem kleinen Kölbchen erhitzt, und es dadurch wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe erhalten hat, nicht mit Sicherheit im Halse kleine Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Besonders aber ist hervorzuheben, dass durch die erwähnte kleine galvanische Kette selten die ganze Menge des Quecksilbers aus einer Flüssigkeit ausgeschieden wird, wenn die Kette nicht sehr lange mit der Flüssigkeit in Berührung gewesen, und die Oberfläche des Goldbleches nicht sehr grofs ist, denn die Einwirkung hört fast ganz auf, wenn das Goldblech ganz mit Quecksilber überzogen ist. Sicherer ist es, zwei Platten in die zu untersuchende chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit zu tauchen, und diese mit einer galvanischen Säule zu verbinden; die eine Platte wählt man von Platin und macht sie zum positiven Pol, die andere aber von Gold, und bedient sich dieser als negativen Pols, in welchem Falle das Quecksilber sich vollständig an die Goldplatte legen wird. Aber zweckmäfsiger ist es immer, die kleinsten Mengen des in einer Substanz enthal-

tenen Quecksilbers in Schwefelquecksilber zu verwandeln, aus welchem man mit grofser Sicherheit metallische Quecksilberkügelchen darstellen kann.

Hat man eine grofse Menge einer organischen Substanz in festem oder breiartigem Zustande auf Quecksilber zu untersuchen, so kann man sich folgender Methode bedienen. Man mengt die trockene Substanz mit ungefähr dem dritten oder vierten Theile ihres Gewichts von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, und bringt das Gemenge in eine Retorte, die aber damit nur ungefähr bis zum dritten oder vierten Theile ihres Inhalts angefüllt werden darf. Man befeuchtet dann das Ganze mit so viel Wasser, dass das Gemenge einen dicken Brei bildet. Ist die auf Quecksilber zu untersuchende Substanz breiartig, so mengt man sie mit dem kohlensauren Alkali, und trocknet sie dann bei sehr gelinder Hitze, um die getrocknete Masse in die Retorte schütten zu können; oder man bringt die breiartige Substanz in die Retorte und schüttet dann das kohlensaure Alkali hinzu. Darauf bringt man den Hals der Retorte vermittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Vorlage in Verbindung, und fängt dann an die Retorte nach und nach so stark zu erhitzen, dass der Boden derselben glühend wird. Wenn die Menge der zu untersuchenden Substanz nicht bedeutend ist, und man daher den Versuch in einer kleinen Retorte anstellen kann, so geschieht das Erhitzen am besten durch eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge; bei gröfseren Mengen muss man natürlich Kohlenfeuer anwenden. Die Masse steigt gewöhnlich bedeutend, und man muss daher sehr darauf achten, dass sie nicht übersteigt. Nach dem Erkalten sprengt man durch eine Sprengkohle den Hals der Retorte dicht bei der Wölbung derselben ab, und theilt ihn der Länge nach ebenfalls durch Sprengen mit einer Sprengkohle. Die innere Seite des Halses ist mit zähem braunen empyreumatischen Oele bedeckt. Ungefähr einen Zoll von der Wölbung der Retorte entfernt sind dann Quecksilberkügelchen wahrzunehmen. Am sichersten erkennt man dieselben, wenn man mit dem Finger auf der Stelle streicht, wo man die Quecksilberkügelchen zu sehen glaubt; auf dem Finger kann man dann schon durch das blofse Auge, oder besser durch die Lupe, die Kügelchen des Quecksilbers leicht erkennen. Es ist dies nöthig, weil man bei nicht gehöriger Erfahrung leicht kleine Luftbläschen in dem zähen Oele auf dem Glase für Quecksilberkügelchen halten kann. — Wenn nur sehr

kleine Mengen Quecksilber in der organischen Substanz enthalten waren, findet man alles in dem Halse der Retorte, und nichts davon in dem empyreumatischen Oele in der Vorlage. Diese Methode giebt genauere Resultate, als man gewöhnlich glaubt. Hat man kein Quecksilber im Halse der Retorte gefunden, so muss man das Oel in der Vorlage und die Stücke des Retortenhalses mit dem auf ihnen klebenden Oele mit Salpetersäure oder besser mit Chlorwasserstoffsäure und einem Zusatze von chlorsaurem Kali digeriren, um in der Auflösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Durch alle diese Methoden erfährt man jedoch nur, dass in der Substanz Quecksilber enthalten gewesen ist, aber nicht in welcher Verbindung. Bei gerichtlichen Untersuchungen ist es aber von grofser Wichtigkeit zu wissen, ob dasselbe als giftiges Chlorid oder als unschädliches Chlorür mit der organischen Substanz gemengt war. Wenn eine trockene organische Substanz mit Quecksilberchlorid gemengt ist, so kann man in vielen Fällen, um die Gegenwart von letzterem zu erkennen, dasselbe entweder durch Wasser oder Weingeist oder Aether ausziehen, und es ist dann leicht in der wässerigen, weingeistigen oder aetherischen Auflösung durch die oben angeführten Reagentien die Gegenwart des Quecksilberchlorids zu erkennen. Man wendet zum Ausziehen des Quecksilberchlorids Wasser an, wenn die organische Substanz darin unlöslich ist, Weingeist oder Aether hingegen, wenn diese nicht auf die organische Substanz wirken. Ist letztere sowohl in Wasser, als auch in Weingeist unlöslich, so wird vorzugsweise letzterer, wegen der weit gröfseren Löslichkeit des Quecksilberchlorids in demselben angewandt. Es ist auch oft zweckmäfsig, concentrirte Auflösungen von Chlornatrium oder von Chlorammonium zur Ausziehung des Quecksilberchlorids anzuwenden, in welchen dasselbe weit löslicher ist, als im blofsen Wasser.

XXXI. Platin, Pt.

Das Platin hat eine licht stahlgraue Farbe; als feines Pulver ist es grau, und ohne metallischen Glanz, den es aber sogleich annimmt, wenn man das schwammige Platin mit einem

harten Körper drückt. Das specifische Gewicht des Platins ist 21,4 bis 21,7. Es ist härter als Kupfer und dehnbar, doch weniger als Gold und Silber. Durch die gewöhnliche Hitze unserer Oefen lässt sich das Platin nicht schmelzen; in der Flamme des Knallgasgebläses aber schmilzt es, unter Funkensprühen, doch ist dies nicht so bedeutend und glänzend wie beim Eisen. Das Platin lässt sich bei hoher Temperatur zusammenschweifsen. Beim Glühen und Schmelzen an der Luft oxydirt es sich nicht.

In einfachen Säuren, wie in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, selbst in kochender concentrirter u. s. w. ist das Platin auch im fein zertheilten Zustande ganz unlöslich. Es wird nur vom Königswasser aufgelöst, doch selbst von diesem vorzüglich nur in der Hitze, und schwerer als Gold; die Auflösung enthält Platinchlorid. In Verbindung mit einigen Metallen, wie z. B. mit Silber oder mit Silber und Gold, kann Platin durch reine Salpetersäure aufgelöst werden. Aus der Legirung von Platin und Silber wird durch Salpetersäure neben dem Silber nicht viel Platin aufgelöst; die mit etwas Wasser verdünnte Auflösung ist merkwürdiger Weise sehr wenig gefärbt, fast wasserhell. Nur durch Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure, durch welche das Silber gefällt wird, und durch Eindampfen nimmt sie eine leichte Färbung an. Aus der Legirung von Platin, Silber und Gold hingegen wird durch reine Salpetersäure viel mehr Platin aufgelöst; die Auflösung hat die braune Farbe des salpetersauren Platinoxyds. — Durchs Schmelzen mit ätzenden Alkalien und salpetersauren alkalischen Salzen, beim Ausschluss und beim Zutritt der Luft wird das Platin angegriffen und oxydirt. Auch Baryterdehydrat und salpetersaure Baryterde wirken auf ähnliche Weise. Zweifach-schwefelsaure Alkalien hingegen greifen in Platingefäfsen oder mit Platin geschmolzen, dasselbe nicht an. — Mit Metallen legirt sich das Platin, weshalb leicht reducirbare Metalloxyde, wenn sie mit organischen Säuren verbunden sind, in Platingefäfsen geglüht, dieselben stark angreifen. Eben so werden diese angegriffen, wenn in ihnen Verbindungen geglüht werden, aus denen sich Phosphor und Arsenik reduciren kann; ferner durch Schmelzen mit leicht schmelzbaren Schwefelmetallen, namentlich mit den alkalischen, und mit leicht reducirbaren Metalloxyden, die bei Gegenwart von Platin zum Theil reducirt werden können, wie z. B. Bleioxyd. Auch in Berührung mit Kohlen werden bei sehr erhöhter Temperatur durch die Asche

derselben die Platingefäfse angegriffen und auf der Aufsenseite kieselhaltig.

Bei keiner Temperatur kann das Platin das Wasser zersetzen. Aber das fein zertheilte Platin (Platinschwamm und noch mehr der sogenannte Platinmohr) bewirken unter Glühen die Vereinigung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser so wie die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure, und absorbiren Gase in einem gröfseren Maafse als die Holzkohle.

Platinoxydul, $\dot{P}t$.

Das Oxydul des Platins, erhalten durch Behandlung des Chlorürs mit kohlensaurer Kalilösung und darauf mit Schwefelsäure, ist als Hydrat schwarz. Beim Glühen verliert es sein Wasser, und verwandelt sich unter Entwicklung von Sauerstoffgas in metallisches Platin. Mit Säuren bildet es Platinoxydulsalze, deren Farbe roth, braun, oder grünlich ist. — Das dem Platinoxydul entsprechende Chlorür ist dunkelbraun oder grünlichgrau. Es ist im Wasser unlöslich, aber löslich in einer Auflösung von Platinchlorid und auch in Chlorwasserstoffsäure. Durchs Glühen reducirt sich das Chlorür unter Chlorgasentwicklung zu metallischem Platin; durchs Erhitzen mit Königswasser verwandelt es sich in Platinchlorid. Die Auflösung des Platinchlorürs in Chlorwasserstoffsäure verhält sich wie die Auflösung des Platinoxyduls in Säuren.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in solchen Auflösungen keinen Niederschlag hervor, sowohl wenn die Kalilösung im Ueberschuss hinzugesetzt wird, als auch wenn die Chlorwasserstoffsäure noch etwas vorwaltet. Enthält indessen die Auflösung eine geringe Menge von Platinchlorid, so bildet sich ein geringer gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid.

Ammoniak bringt, wenn es in einem Ueberschuss zur Platinchlorürauflösung gesetzt wird, einen grünen krystallinischen Niederschlag von Platinchlorür-Ammoniak hervor; die über demselben stehende Flüssigkeit ist wasserhell.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bewirkt in Platinchlorürauflösungen einen bräunlichen Niederschlag, der sich jedoch erst nach einiger Zeit absetzt. Die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt braunroth gefärbt, und wird durch längeres Stehen von der Oberfläche aus sehr geschwärzt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron wirkt wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewirkt in der Platinchlorürauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt ebenfalls keinen Niederschlag, auch wenn die freie Chlorwasserstoffsäure durch Kali abgestumpft worden ist.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt auch keine Fällung in Platinchlorürauflösungen hervor.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällungen in der Platinchlorürauflösung.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid giebt ebenfalls keine Fällung in der Platinchlorürauflösung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt einen schwarzen Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt in der Platinchlorürauflösung keine Fällung hervor.

Zinnchlorür färbt die Platinchlorürauflösung tief rothbraun, ohne eine Fällung hervorzubringen.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Platinchlorürauflösung anfangs tief rothbraun; nach einiger Zeit bildet sich ein schwarzer metallisch-glänzender Niederschlag von Platinjodür und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in neutralen und sauren Platinchlorürauflösungen eine braune Färbung; nach längerer Zeit entsteht indessen ein schwarzer Niederschlag von Schwefelplatin.

Schwefelammonium bringt in der Platinchlorürauflösung, nachdem sie durch Kali gesättigt worden ist, einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkel braunrothe Farbe.

Die Auflösungen des Platinchlorürs können also besonders leicht an dem charakteristischen grünen Niederschlag erkannt werden, den Ammoniak in ihnen hervorbringt. Die Gegenwart des Platins kann in diesen Auflösungen leicht dadurch gefunden werden, dass sich in ihnen durchs Erhitzen mit Königswasser das Platinchlorür in Platinchlorid verwandelt, welches, wie weiter unten gezeigt werden wird, leicht entdeckt werden kann.

Wenn nicht-flüchtige organische Substanzen sich in der Platinchlorürauflösung befinden, so wird diese durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron anfangs nicht verändert, nach einiger Zeit färbt sie sich indessen schwarz. Die Entstehung des charakteristischen grünen Niederschlages in der Platinchlorürauflösung vermittelst Ammoniak wird durch die Gegenwart nicht-flüchtiger organischer Substanzen nicht gehindert.

Platinoxyd, $\dot{P}t$.

Das Platinoxyd, das im reinen Zustande wohl selten bei analytischen Untersuchungen vorkommt, ist als Hydrat röthlich braun, wird durchs Erhitzen dunkelbraun oder beinahe schwarz, und giebt Wasser ab; bei noch stärkerer Hitze entwickelt es Sauerstoffgas und wird zu metallischem Platin reducirt. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen von gelber oder rother Farbe. Es hat aber auch ziemlich starke Verwandtschaft zu basischen Körpern, und verbindet sich mit Alkalien. Aus diesen Verbindungen kann durch Wasser das Alkali nicht ausgewaschen werden; nur Säuren ziehen dasselbe aus. Die Salze des Platinoxyds sind gelb. — Das dem Oxyde entsprechende Chlorid bildet eine dunkel rothbraune Salzmasse, die beim Erhitzen bis ungefähr zum Schmelzpunkte des Bleies in Platinchlorür, und durch noch stärkere Erhitzung in metallisches Platin verwandelt wird, während sich in beiden Fällen Chlorgas entwickelt. Erhitzt man das Chlorid nicht so stark, dass es sich vollständig in Chlorür verwandeln kann, so löst es sich vollständig in Wasser mit so dunkelbrauner Farbe auf, dass die Auflösung undurchsichtig erscheint. Es ist dies eine Auflösung des Platinchlorürs in Platinchlorid.

Das Chlorid löst sich mit rothgelber Farbe in Wasser und auch in Alkohol auf. Ist die Farbe der Auflösung dunkelbraun, so ist gewöhnlich beim Abdampfen des Chlorids eine zu starke Hitze angewandt worden, und sie enthält etwas Chlorür. Aus einer alkoholischen Auflösung des Platinchlorids wird das Platin durch die Länge der Zeit metallisch reducirt. Die Auflösung des Platinchlorids in Wasser ist bei so grofser Verdünnung, dass selbst durch eine Auflösung von Chlorkalium darin keine Fällung entsteht, noch ziemlich stark gefärbt. Die Auflösung verhält sich gegen Reagentien eben so, wie die Auflösung des Platins in Königswasser, welche Platinchlorid enthält. Die Auflösungen der Platinoxydsalze, namentlich die des schwefelsauren und salpeter-

sauren Oxyds verhalten sich indessen gegen einige Reagentien auf eine andere Weise als die des Platinchlorids.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in dieser einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid hervor, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Kali in Chlorkalium zu verwandeln. Der Niederschlag ist in freien Säuren nicht merklich auflöslich, aber in einem Uebermaafse von Kali löst er sich beim Erhitzen auf, und scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder aus; durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure entsteht der Niederschlag wieder. Nur durch eine sehr grofse Menge Wasser löst sich das Kaliumplatinchlorid auf. In Alkohol ist es unlöslich. Durch starkes Glühen wird es in eine Mengung von metallischem Platin und Chlorkalium unter Chlorentwicklung verwandelt. — In den Auflösungen der Platinoxydsalze bringt Kalihydrat eine gelbbraune Fällung hervor, die im Ueberschuss von Kali unauflöslich ist. Chlorkalium erzeugt in ihnen, wenigstens nicht sogleich, einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Erst nach langer Zeit entsteht ein geringer Niederschlag des gelben Doppelsalzes.

Ammoniak bewirkt in Platinchloridauflösungen, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Ammoniak in Chlorammonium zu verwandeln, einen ähnlichen gelben Niederschlag, wie Auflösungen von Kali, und dieser wird durch freie Säure nicht aufgelöst. Nur durch eine sehr grofse Menge Wasser löst er sich auf. In Alkohol ist er unlöslich. Er besteht aus einer Verbindung von Platinchlorid und Chlorammonium. Durch starkes Glühen verwandelt er sich in metallisches Platin. In einem Ueberschuss von Ammoniak löst er sich beim Erhitzen auf, und in dieser Auflösung entsteht durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag. — Die Auflösungen der Platinoxydsalze verhalten sich gegen Ammoniak wie gegen Kalihydrat. Ein Zusatz von Chlorammonium erzeugt in ihnen nicht sogleich, sondern erst nach langer Zeit einen geringen gelben Niederschlag.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali giebt in den Platinchloridauflösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, besonders wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, um das Kali in Chlorkalium zu verwandeln. Durch ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali wird dieser Niederschlag auch beim Erhitzen nicht aufgelöst.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali verhält sich eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Platinchloridauflösungen in der Kälte keine Fällung, selbst wenn sie lange damit in Berührung bleibt. Wird indessen das Ganze längere Zeit gekocht, so entsteht ein braungelber Niederschlag von Platinoxyd-Natron.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Platinchloridauflösungen wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali. Der entstehende gelbe Niederschlag besteht aus der Verbindung von Platinchlorid und Chlorammonium.

Kalkwasser im Uebermaafs hinzugefügt verändert die Platinchloridauflösung zuerst nicht, dann aber erzeugt sich dadurch, schneller im Sonnenlichte, langsamer im gewöhnlichen Tageslichte, ein gelblich weifser Niederschlag. Die ganze Menge des Platinoxyds wird indessen durch Kalkwasser und auch selbst durch Kalkmilch nicht gefällt.

Kohlensaure Baryterde fällt aus der Platinchloridauflösung das Oxyd weder in der Kälte, noch durchs Kochen. — In den Auflösungen des schwefelsauren und salpetersauren Platinoxyds wird in der Kälte durch kohlensaure Baryterde kein Platinoxyd gefällt, wohl aber wird durchs Kochen die ganze Menge desselben ausgeschieden.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Platinchloridauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt ebenfalls keinen Niederschlag darin hervor.

Eine Auflösung von ameisensaurem Natron verändert in der Kälte die Platinchloridauflösung nicht; durch langes Erhitzen aber wird, besonders beim Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, die ganze Menge des Platins reducirt, das sich zum Theil an die Wände des Gefäfses als ein metallischer Ueberzug fest ansetzt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Platinchloridauflösungen einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, während sich die Flüssigkeit etwas dunkler färbt.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid verhält sich gegen Platinchloridauflösungen, wie eine Auflösung von Kaliumeisencyanür.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Platinchloridauflösungen keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Platinchloridauflösungen einen starken, gelbröthlichen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt keine Fällung in Platinchloridauflösungen, auch nicht durchs Kochen. In den Auflösungen des schwefelsauren und salpetersauren Platinoxyds entsteht bei langem Stehen durch die Auflösung des Eisenoxydulsalzes bisweilen, aber nicht immer, eine Reduction, und zwar eine vollständige des Platins. Das Metall scheidet sich in diesen Fällen als eine metallische Haut ab, welche die Wände des Gefäfses bekleidet, und als feine Schuppen erhalten werden kann. — Wird eine Platinchloridauflösung mit einer salpetersauren Quecksilberoxyd-, oder mit einer Quecksilberchlorid-Auflösung vermischt, so erfolgt nach längerer Zeit durch eine Eisenoxydulauflösung eine Reduction; die Wände des Gefäfses bekleiden sich mit einer metallischen Haut. Durchs Zusetzen einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung erhält man sogleich einen braunen Niederschlag, der später schwarz wird.

Zinnchlorür färbt die Platinchloridauflösungen tief dunkel braunroth, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Platinchloridauflösungen tief braunroth, und bewirkt einen braunen Niederschlag von hellerer Farbe. Durch Erhitzen der Flüssigkeit erhält das Glas einen metallischen Ueberzug.

Galläpfelaufguss bringt keinen Niederschlag in Platinchloridauflösungen hervor.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in sauren und neutralen Platinchloridauflösungen im Anfange nur eine Bräunung; nach längerer Zeit entsteht ein brauner Niederschlag von Schwefelplatin, der, wenn er sich gesenkt hat, schwarz erscheint.

Schwefelammonium bringt in Platinchloridauflösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelplatin hervor, der in einem ziemlich grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist. Die Auflösung hat eine dunkel braunrothe Farbe.

Metallisches Zink fällt das Platin aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver; schneller aus der Auflösung des schwefelsauren Platinoxyds als aus der des Chlorids.

Durchs Glühen werden die Verbindungen des Platinoxyds und des Platinchlorids zerstört; sie hinterlassen metallisches Platin,

während die Säure, wenn sie flüchtig ist, und der Sauerstoff oder das Chlor gasförmig entweichen. War in den Platinchloridverbindungen ein Chlormetall enthalten, das nicht flüchtig ist und durch Erhitzen nicht zerstört wird, so bleibt dieses nach dem Erhitzen mit fein zertheiltem Platin gemengt zurück.

Die Auflösungen der Platinoxydverbindungen und des Platinchlorids röthen das Lackmuspapier; aber die neutralen Auflösungen der Verbindungen des Platinchlorids mit anderen Chlorverbindungen lassen das blaue Lackmuspapier unverändert.

Um in den im Wasser unlöslichen Verbindungen des Platins die Gegenwart desselben zu finden, muss man durch Glühen das Platinoxyd oder Platinchlorid zu metallischem Platin reduciren. Man löst dies in Königswasser auf, und kann sich von der Gegenwart des Platins in dieser Auflösung durch die angegebenen Reagentien leicht überzeugen.

Durch die Flamme des Löthrohrs werden die Platinverbindungen reducirt und theilen den Flüssen keine Farbe mit. Das reducirte Platin kann durch die Löthrohrflamme nicht zu einer Kugel geschmolzen werden.

Die Verbindungen des Platinchlorids können also in ihren Auflösungen sehr leicht durch ihr Verhalten gegen Kali und gegen Ammoniak erkannt, und von allen anderen Substanzen unterschieden werden. Ist die Auflösung des Platins in Königswasser sehr sauer, so braucht man nur reines oder kohlensaures Kali oder Ammoniak hinzuzufügen, um den gelben Niederschlag zu erhalten; ist sie neutral, so muss man entweder eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorammonium zu der Auflösung setzen, oder die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer machen. — Die Platinoxydsalze reducirt man durchs Glühen, und löst das reducirte Metall in Königswasser auf, um es als Platin zu erkennen.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen, wenn sie nicht in zu grofser Menge in der Platinchloridauflösung zugegen sind, hindert die Fällung des gelben Niederschlages durch Kali nicht; wenn indessen eine zu grofse Menge organischer Substanzen zugegen ist, so wird die Auflösung beim Zusatz von Kali nach längerem Stehen ganz schwarz gefärbt,

und man kann die Erzeugung des Kaliumplatinchlorids nicht deutlich bemerken. — Hat man die Auflösung einer Platinchloridverbindung, welche Alkohol enthält, längere Zeit bei gelinder Hitze digerirt, bei welcher der Alkohol fast ganz verjagt worden ist, so wird in der nun wässerigen Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein weifser voluminöser Niederschlag, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, erzeugt, dessen Menge sich durch längeres Stehen vermehrt. Da in Auflösungen von Platin, welche keine organische Substanzen enthalten, durch Quecksilbercyanid kein Niederschlag entsteht, so könnte in diesem Falle das Platin mit Palladium verwechselt werden. Glüht man indessen den entstandenen Niederschlag nach dem Trocknen, so verwandelt er sich in metallisches Platin, das, in Königswasser gelöst, durch die oben angegebenen Reagentien leicht erkannt und vom Palladium unterschieden werden kann.

XXXII. Palladium, Pd.

Im compacten Zustande ähnelt das Palladium dem Platin, doch ist sein specifisches Gewicht weit geringer; dasselbe ist 11,3 bis 11,8. Es ist dehnbar und fast so schwer schmelzbar wie das Platin; indessen lässt es sich wie dieses schweifsen. Erhitzt man das Palladium beim Zutritt der Luft bis zum anfangenden Glühen, so läuft es blau an; diese Veränderung erstreckt sich aber nur auf die Oberfläche, und das Metall nimmt dadurch nicht wahrnehmbar an Gewicht zu. Wird es noch stärker erhitzt, und darauf schnell abgekühlt, so erhält es seinen metallischen Glanz wieder. Wenn ein Stück metallischen Palladiums, am besten etwas fein zertheiltes und zusammengesintertes, mit einer Pincette mit Platinspitzen in die innere Weingeistflamme gebracht wird, so nimmt es Kohle auf, ohne glühend zu werden; zieht man es darauf schnell heraus, so fängt es an der Luft an, stark zu glühen, bis die Kohle verbrannt ist, worauf reines Palladium zurückbleibt. Ein Stückchen Platinschwamm auf dieselbe Weise behandelt, kommt nicht ins Glühen, wenn es an die Luft gebracht wird, wodurch sich Platin vom Palladium in nicht zusammenhängendem Zustande unterscheiden lässt.

Das Palladium wird durch starkes Erhitzen mit Salpetersäure aufgelöst, besonders wenn dieselbe salpetrichte Säure enthält. Die Auflösung erfolgt zwar etwas schwer, aber es unterscheidet sich dadurch das Palladium wesentlich vom Platin. Die Auflösung enthält Palladiumoxydul, und hat eine ähnliche, jedoch weit dunklere Farbe, wie die Auflösung des Platins in Königswasser. Von Chlorwasserstoffsäure und von verdünnter Schwefelsäure wird das Palladium fast gar nicht, oder in einem höchst unbedeutenden Grade aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Sieden mehr davon auf. Königswasser löst das Palladium weit leichter als Salpetersäure auf; die Auflösung enthält indessen nur Palladiumchlorür und salpetersaures Oxydul. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder mit salpetersaurem Kali wird das Palladium in Palladiumoxydul verwandelt, doch wird es dadurch weit weniger als das Iridium, Osmium und Rhodium oxydirt. Zweifach-schwefelsaures Kali oxydirt beim Schmelzen das Palladium; es bildet sich schwefelsaures Oxydul. — Wenn man auf verarbeitetes Palladium, am besten auf Palladiumblech einen Tropfen einer Auflösung von Jod in Alkohol tröpfelt, und denselben an der Luft freiwillig verdampfen lässt, so wird das Palladium an dieser Stelle schwarz; durchs Glühen verschwindet die schwarze Farbe. Beim Platin verflüchtigt sich die alkoholische Jodauflösung durch freiwilliges Abdampfen, ohne einen schwarzen Fleck zu hinterlassen. Hierdurch können beide Metalle im verarbeiteten Zustande leicht und schnell von einander unterschieden werden.

Selbst bei Weifsglühhitze kann das Palladium das Wasser nicht zersetzen.

Palladiumoxydul, $\dot{P}d$.

Das Oxydul des Palladiums ist als Hydrat dunkelbraun; durchs Erhitzen verliert es sein Wasser und wird schwarz. Erst bei ziemlich starker Hitze wird es reducirt. Man erhält die Auflösung desselben, wenn Palladium in Salpetersäure aufgelöst wird. Enthält die Auflösung sehr viel freie Salpetersäure, so wird sie nicht durch Wasser getrübt; aus der mehr neutralen hingegen wird, wenn sie concentrirt ist, durch Wasser ein basisches Salz von schmutzig brauner Farbe niedergeschlagen. Die Auflösung des dem Oxydul entsprechenden Chlorürs sieht eben so braunroth aus, wie die des salpetersauren Oxyduls. Durch

starke Hitze wird das Chlorür zu Palladium reducirt, während sich Chlorgas entwickelt. Die Doppelverbindungen, die das Chlorür mit anderen Chlormetallen bildet, sind in Wasser, und meistentheils auch in Alkohol löslich; nur die mit Chlorkalium ist im Alkohol, namentlich im wasserfreien, schwer löslich. Gegen viele Reagentien verhält sich die Palladiumchlorürauflösung, wenn sie nicht zugleich etwas Palladiumchlorid enthält, auf eine andere Weise, wie die Auflösung des salpetersauren Oxyduls.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in Palladium-Oxydul- und -Chlorürauflösungen einen starken gelbbraunen Niederschlag von einem basischen Palladiumoxydulsalze hervor, der sich in einem Ueberschuss von Kali auflöst.

Ammoniak bewirkt in der salpetersauren Palladiumoxydulauflösung keinen Niederschlag; durch ein Uebermaafs des Ammoniaks wird die Auflösung entfärbt. In der Auflösung des Palladiumchlorürs entsteht durch Ammoniak ein starker, fleischrother Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak. Durchs Trocknen des feuchten Niederschlages wird derselbe gelb. War nicht viel Ammoniak hinzugefügt worden und erhitzt man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, so löst er sich auf, und bildet eine braune Auflösung; hatte man mehr Ammoniak hinzugefügt, so wird sie farblos. Durch einen grofsen Ueberschuss von Ammoniak wird der Niederschlag in der Kälte nicht sogleich aufgelöst; lässt man aber das Ganze längere Zeit stehen, so löst es sich vollständig zu einer ganz farblosen Flüssigkeit auf. Ist die Auflösung bläulich gefärbt, so enthält die Palladiumchlorürauflösung gewöhnlich Kupferchlorid.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat hervor, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Wird aber dann das Ganze gekocht, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel, und setzt einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali erzeugt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron bewirkt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag von Palladiumoxydulhydrat, der sich in geringer Menge in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst. Setzt man Chlorwasserstoffsäure

hinzu, um den Niederschlag aufzulösen, so entsteht in der Auflösung durch einen Ueberschuss von hinzugesetzter Auflösung von kohlensaurem Natron keine Fällung, kocht man aber darauf das Ganze, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit dunkel, und setzt dann einen braunen Niederschlag ab.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak verhält sich gegen Palladiumauflösungen wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Palladiumauflösungen einen braunen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in Palladiumauflösungen, wenn sie nicht möglichst neutral sind, keinen Niederschlag. Die Auflösung eines neutralen oxalsauren alkalischen Salzes bringt in neutralen Palladiumauflösungen eine gelbbraune Fällung hervor.

Kohlensaure Baryterde fällt aus einer salpetersauren Palladiumoxydulauflösung das Oxydul schon in der Kälte; aus einer Chlorürauflösung hingegen nicht.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in Palladiumauflösungen anfangs keine Veränderung; nach sehr langer Zeit bildet sich eine dicke, steife Gallerte.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt in Palladiumauflösungen ebenfalls im Anfange keine Fällung hervor, nach sehr langer Zeit bildet sich indessen eine Gallerte.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in Palladiumauflösungen einen gelblich weifsen, gelatinösen Niederschlag, der durchs Stehen fast ganz weifs wird. In einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure ist er löslich. In etwas sauren Palladiumauflösungen erfolgt der Niederschlag durch Quecksilbercyanid erst nach längerer Zeit.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Palladiumoxydulauflösungen keinen Niederschlag, in einer Palladiumchlorürauflösung hingegen einen starken schwarzen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in einer salpetersauren Palladiumauflösung eine Fällung von metallischem Palladium, welche indessen oft erst nach längerer Zeit erscheint, und als eine glänzende, metallische Haut die Wände des Gefäfses und die Oberfläche der Flüssigkeit überzieht. In einer Palladiumchlorürauflösung hingegen wird keine Ausscheidung des Metalls durch ein Eisenoxydulsalz erzeugt.

Zinnchlorür giebt in Palladiumauflösungen einen schwar-

zen metallischen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit schön dunkelgrün gefärbt ist.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt in Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Jodpalladium hervor. Derselbe ist zum Theil in einem Ueberschuss von Jodkalium auflöslich; die Auflösung hat eine dunkelbraune Farbe.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas giebt in neutralen oder sauren Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium.

Schwefelammonium bringt in Palladiumauflösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelpalladium hervor, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Zink fällt das Palladium metallisch aus seinen Auflösungen als ein schwarzes Pulver; langsam aus einer Auflösung des Oxyduls, schnell aus einer des Chlorürs.

Durchs Glühen werden die meisten Verbindungen des Palladiums auf eine ähnliche Weise wie die des Platins zerstört, doch im Allgemeinen erst bei einer gröfseren Hitze, als letztere. Da auch die im Wasser unlöslichen Palladiumverbindungen auf dieselbe Weise zersetzt werden, so kann man in ihnen die Gegenwart des Palladiums erkennen, wenn man das durch Glühen reducirte metallische Palladium auf die Weise prüft, wie es oben S. 202 angegeben worden ist, oder auch, indem man es in Salpetersäure oder in Königswasser auflöst, und dann die Auflösung auf Palladium prüft.

Das Palladium wird also in seinen Auflösungen am besten durch sein Verhalten gegen eine Auflösung von Quecksilbercyanid erkannt. Hierdurch kann die Auflösung desselben besonders auch von der Auflösung des Platinchlorids unterschieden werden, mit welcher sie hinsichtlich der Farbe sehr viele Aehnlichkeit hat; es ist indessen zu bemerken, dass unter gewissen Umständen die Platinchloridauflösung ebenfalls durch Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden kann (S. 202). Uebrigens kann das Palladium aus seinen Verbindungen leicht metallisch dargestellt, und sowohl im fein zertheilten Zustande als auch als verarbeitetes Metall gut von anderen, ihm ähnlichen Metallen unterschieden werden.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen verhindert die Fällung des Palladiumoxyduls aus seinen Auflösungen durch Kali, aber nicht die durch Quecksilbercyanid.

Palladiumoxyd, $\ddot{P}d$.

Die Existenz dieses Oxyds ist erst durch Berzelius' Untersuchungen dargethan worden. Das demselben entsprechende Palladiumchlorid ist in sehr geringer Menge in Auflösungen des Palladiums in Königswasser enthalten; wenn aber diese Auflösungen anhaltend erhitzt worden sind, so fehlt es gewöhnlich ganz in ihnen. Es bildet mit Chlorkalium und Chlorammonium Verbindungen, die wie die entsprechenden Verbindungen des Platinchlorids sehr schwerlöslich in Wasser und in Alkohol sind, und eine zinnoberrothe oder braunrothe Farbe haben, aber vom kochenden Alkohol zersetzt werden. Die Farbe der Palladiumchloridauflösung ist tief dunkelbraun; wenn sie erwärmt wird, so entweicht Chlorgas, und es bildet sich Palladiumchlorür. Dies ist ein leichtes Kennzeichen, dasselbe von Auflösungen von Platinchlorid und Iridiumchlorid zu unterscheiden, mit welchen es hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat.

XXXIII. Rhodium, R.

Das Rhodium bildet im metallischen Zustande ein graues Pulver, das durch die stärkste Erhitzung sich nicht zusammenschmelzen, auch nicht zusammenschweifsen lässt; es sintert nur dadurch etwas zusammen. Es ist dann hart, spröde und leicht zu pulvern. Das Rhodium hat ein weit geringeres specifisches Gewicht als Platin; dasselbe ist 11. Durchs Glühen an der Luft wird es oxydirt, und in eine Verbindung von Oxyd und Oxydul verwandelt. Durch noch stärkeres Erhitzen wird das oxydirte Metall wieder reducirt.

Das metallische Rhodium ist unlöslich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, verdünnter Schwefelsäure und selbst im Kö-

nigswasser. Wenn es indessen mit einzelnen anderen Metallen legirt ist, wie z. B. mit Platin, so wird es vom Königswasser aufgelöst; aber wenn die Menge des Rhodiums in dieser Legirung nur etwas bedeutend ist, so bleibt stets eine grofse Menge Rhodium vom Königswasser ungelöst. In Legirungen von Gold und Silber wird das Rhodium vom Königswasser nicht gelöst. Durch Zusammenschmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird das metallische Rhodium oxydirt und aufgelöst; auch durch Schmelzen mit Phosphorsäure und mit sauren phosphorsauren Salzen kann es aufgelöst werden. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder mit salpetersaurem Kali wird das Rhodium zu Oxyd oxydirt, das weder in Wasser, noch in Säuren auflöslich ist. — Wenn metallisches Rhodium sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt, und das Gemenge bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so verwandelt sich das Rhodium in Chlorid. Wenn metallisches Rhodium für sich allein in der Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in eine Verbindung von Chlorid und Chlorür.

Rhodiumoxydul, $\dot{R}$.

Das Oxydul des Rhodiums ist im reinen Zustande wenig bekannt; das dem Oxydul entsprechende Chlorür ist, auf trockenem Wege erhalten, rosenroth und unlöslich in Wasser und in Säuren; es wird auch durch Erhitzen mit Alkalien nicht zerlegt.

Rhodiumoxyd, $\ddot{\overline{R}}$.

Das Oxyd des Rhodiums ist schwarz; das Hydrat desselben, das seinen Wassergehalt hartnäckig behält und ihn erst durch langes Glühen verliert, hat eine graugrüne Farbe. Das Oxyd bildet sich, wenn Rhodiummetall, welches für sich in Königswasser unauflöslich ist, mit Platin gemengt, in demselben gelöst wird; ferner bildet es sich, wenn Rhodium in pulverförmigem Zustande mit Kali und etwas Salpeter gemischt, und bis zum anfangenden Glühen erhitzt, so wie auch, wenn es mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen wird; endlich auch noch, wenn Rhodium lange an der Luft geglüht wird, doch enthält dann das Oxyd noch Oxydul. Das Rhodiumoxyd wird durch Erhitzen mit kohlehaltigen Körpern, oder durch Behandlung mit Wasserstoffgas reducirt. Durchs Glühen wird das Rhodiumoxyd unlöslich in

Säuren; es lässt sich indessen wieder auflösen, wenn an es mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel schmelzt, und darauf die geschmolzene Masse, welche röthlich, beim völligen Erkalten aber gelb erscheint, mit Wasser behandelt. Die Auflösung hat ebenfalls eine gelbe Farbe.

Das dem Rhodiumoxyd entsprechende Chlorid bildet rosenrothe Verbindungen mit alkalischen Chlormetallen, die sich in Wasser zu einer rosenrothen Flüssigkeit auflösen, aber in Alkohol unlöslich sind. Wird Rhodiumoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so hat die Auflösung eine gelbe Farbe, und enthält chlorwasserstoffsaures Rhodiumoxyd; die Farbe derselben wird erst beim Kochen roth, und enthält dann Rhodiumchlorid. Auch die Auflösung des Rhodiumoxydhydrats in Schwefelsäure, so wie die in einer Auflösung von zweifach-schwefelsaurem Kali, sind gelb. Versetzt man indessen eine solche Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und kocht sie, so wird sie rosenroth. Diese rothe Farbe bleibt auch, wenn die Flüssigkeit vollständig erkaltet ist. Es hat sich in ihr Rhodiumchlorid gebildet.

Die Auflösung der Rhodiumoxydsalze verhalten sich nicht gegen alle Reagentien wie die denselben entsprechenden Chloridverbindungen. Die Auflösungen des schwefelsauren Oxyds, zu welchen man Chlorwasserstoffsäure gesetzt, und sie darauf gekocht hat, verhalten sich ganz wie die Chloridverbindungen.

Eine Auflösung von **Kalihydrat** bewirkt in Auflösungen der Rhodiumoxydsalze keinen Niederschlag; durchs Kochen entsteht indessen eine gelatinöse, braungelbe Fällung von Rhodiumoxydhydrat. In den Rhodiumchloridauflösungen entsteht schon in der Kälte dieser braungelbe Niederschlag.

Ammoniak bringt in beiden Auflösungen, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, einen starken gelblichen Niederschlag von Rhodiumoxyd-Ammoniak hervor, der in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist. Die Lösung hat eine gelbe Farbe, wenn sie nicht gekocht worden ist.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Kali** bewirkt in beiden Auflösungen zuerst keine Fällung; nach einiger Zeit setzt sich aber ein gelblicher Niederschlag von Rhodiumoxydhydrat ab. Es scheint indessen in den Chloridauflösungen die Fällung später als in den Oxydauflösungen zu entstehen.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Natron** wirkt eben so.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt sogleich keinen Niederschlag hervor; nach sehr langer Zeit setzt sich indessen ein gelblicher Niederschlag von Rhodiumoxyd-Ammoniak ab.

Kohlensaure Baryterde fällt schon in der Kälte aus Rhodiumoxydauflösungen die ganze Menge des Oxyds. In Rhodiumchloridauflösungen hingegen wird in der Kälte durch kohlensaure Baryterde kein oder fast kein Oxyd gefällt, wohl aber durchs Kochen, und dann wird die ganze Menge des Oxyds ausgeschieden. Aber eine Auflösung von Rhodiumoxyd in saurem schwefelsauren Kali, zu der Chlorwasserstoffsäure gesetzt, und die gekocht worden ist, behält auch nach langem Kochen mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde ihre rothe Farbe.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in Rhodiumlösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure ebenfalls nicht.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen keine Fällungen in Rhodiumauflösungen hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt sowohl in Rhodiumoxyd-, als auch in Chloridauflösungen keine Fällung und Reduction.

Eine Auflösung von Zinnchlorür färbt die rothe Rhodiumauflösung dunkelbraun, ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von Jodkalium färbt die Rhodiumauflösungen sehr dunkel, und bringt endlich darin einen geringen Niederschlag hervor.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in den Rhodiumauflösungen sogleich keinen Niederschlag hervor; später bildet sich eine braune Fällung von Schwefelrhodium, ohne dass jedoch die über derselben stehende Flüssigkeit entfärbt wird.

Schwefelammonium bewirkt in der Rhodiumoxydauflösung einen braunen Niederschlag von Schwefelrhodium, der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Metallisches Zink schlägt das Rhodium aus seiner Auflösung metallisch als einen schwarzen Niederschlag auf dem Zinke nieder.

Die Rhodiumoxydauflösungen zeichnen sich also durch die rosenrothe Farbe aus, die sie erhalten, wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, gekocht werden. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien, und besonders gegen Ammoniak, können sie von den Auflösungen des Platins und von denen anderer Metalle unterschieden werden. Im festen Zustande kann das Rhodium in seinen Verbindungen dadurch leicht erkannt werden, dass diese bei der Behandlung mit Wasserstoffgas metallisches Rhodium geben, das unlöslich in Königswasser ist, aber sich beim Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auflöst. Man braucht deshalb nur etwas vom reducirten Rhodium in einer Glasröhre von etwas starkem Glase, die an dem einen Ende zugeschmolzen ist, oder in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu mengen, und das Gemenge über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zu schmelzen, um durch die Farbe der geschmolzenen Masse, die beim Erkalten gelb ist, sich von der Gegenwart des Rhodiums zu überzeugen. Von den sogenannten edlen Metallen löst sich beim Schmelzen, aufser Rhodium, Palladium und Silber, keins in zweifach-schwefelsaurem Kali auf. Mit diesen kann indessen das Rhodium nicht leicht verwechselt werden.

XXXIV. Iridium, Ir.

Im metallischen Zustande hat das Iridium das Ansehn des Platins; es ist indessen spröde, lässt sich leicht zerstofsen und zu Pulver reiben. Das Iridium hat ein bedeutend hohes specifisches Gewicht; dasselbe ist im pulverförmigen Zustande zwar angeblich nur 15,7, aber in Verbindung mit etwas Platin kommt es in der Natur in Körnern vor, die ein specifisches Gewicht von 22,8 haben, und oft noch schwerer sind; es ist dies also der schwerste Körper. Das Iridium lässt sich durch die stärkste Hitze nicht schmelzen, und wird nicht einmal bei einer Hitze, durch welche Platin geschmolzen werden kann, an den Ecken abgerundet. Im fein zertheilten Zustande oxydirt es sich beim Erhitzen an der Luft; in einem mehr compacten Zustande geschieht dies weniger leicht. Das oxydirte Iridium behält den Sauerstoff in der Rothglühhitze; bei einer noch höheren Tempe-

ratur wird es aber ohne Zusatz reducirt. — Bringt man ein Stück metallischen Iridiums in die Flamme einer Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer Vegetation von Kohle.

Das Iridium ist unlöslich in Salpetersäure, in Chlorwasserstoffsäure, in verdünnter und concentrirter Schwefelsäure und selbst in Königswasser. Wenn es jedoch aus seinen Oxyden durch Ameisensäure reducirt worden ist, so bildet es ein wie Rufs aussehendes Pulver, das sich in Königswasser auflöst. Wenn das Iridium mit einer grofsen Menge Platin verbunden ist, so löst Königswasser eine geringe Menge Iridium auf. Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird das Iridium oxydirt, aber nicht aufgelöst. Dasselbe geschieht, wenn es beim Zutritte der Luft mit Kalihydrat oder kohlensaurem Alkali stark geglüht wird. Durch Glühen mit salpetersaurem Kali wird das Iridium ebenfalls oxydirt, doch ist dann der Zutritt der Luft unnöthig. Giebt das Iridium, mit salpetersaurem Kali oder mit Kalihydrat geglüht, eine braune Masse, welche sich zum Theil in Wasser mit tief gelbbrauner Farbe löst, so enthält das Iridium eine grofse Menge von Ruthenium (Claus). Das reine Iridium giebt mit salpetersaurem Kali geschmolzen, eine schwarzgrüne Masse, welche sich in Wasser mit indigblauer Farbe löst. Vom Chlorgas wird das Iridium in Chlorid verwandelt, wenn es, fein gepulvert, sorgfältig mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt ist, und bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas ausgesetzt wird. Ohne Zusatz eines alkalischen Chlormetalls wird bei anfangender Glühhitze das Iridium nur in Chlorür verwandelt (Berzelius), oder in ein Gemenge von unangegriffenem Metall mit Sesquichlorür (Claus).

Iridiumoxydul, $\dot{Ir}$.

Die Existenz dieses Oxyds, welches dem Platinoxydul entspricht, ist zweifelhaft; es ist wenigstens sehr wenig bekannt.

Iridiumsesquioxydul, $\dddot{\overline{Ir}}$.

Dieses Oxyd, von welchem man früher glaubte, dass es sich von allen Oxydationsstufen des Iridiums vorzugsweise bildet, wird nur selten erzeugt; es ist ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver. — Das dem Sesquioxydul entsprechende Sesquichlorür entsteht, wenn das Metall in Chlorgas erhitzt wird.

Es bildet sich ferner aus den Chloridverbindungen, namentlich, wenn Kaliumiridiumchlorid mit Kalihydratauflösung gerieben, oder wenn Iridiumchlorid mit Kalihydratauflösung vermischt wird; es entsteht im letzteren Falle zuerst Kaliumiridiumchlorid, welches sich auflöst, und durch Zusatz von Weingeist Kaliumiridiumsesquichlorür, als einen weifsen, ins Grünliche spielenden Niederschlag fallen lässt. In der Kälte erleidet dieser Niederschlag durch die Kalihydratauflösung keine Zersetzung, aber durchs Erwärmen bildet sich Sesquioxydul, das sich im Kali auflöst. Erhitzt man längere Zeit, so wird Sauerstoff absorbirt, und Oxyd scheidet sich als blauer Niederschlag aus (Claus).

Giebt das Iridiumsesquichlorür braune Niederschläge mit Alkalien, so enthält es Ruthenium.

Iridiumoxyd, $\ddot{Ir}$.

Dies ist von allen Oxyden, so wie das demselben entsprechende Chlorid von allen Chlorverbindungen des Iridiums, das wichtigste. Letzteres bildet sich, wenn Iridium, mit vielem Platin verbunden, in Königswasser aufgelöst wird; besonders aber erzeugt es sich als Doppelchlorid, wenn man Iridium im fein zertheilten Zustande mit alkalischen Chlormetallen innig mengt, und das Gemenge bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt.

Die Auflösungen des Iridiumchlorids und seiner Verbindungen mit anderen Chlormetallen sind selbst in verdünntem Zustande tief dunkelroth, mit einem Stich ins Braune. Ist die Auflösung concentrirt, so ist sie beinahe ganz undurchsichtig. Sie hat eine sehr grofse Aehnlichkeit mit der des Rutheniumsesquichlorürs, so dass beide schwer durch die Farbe von einander zu unterscheiden sind (Claus).

Die Auflösungen der Verbindungen des Iridiumchlorids mit anderen Chlormetallen sind zum Theil in Wasser sehr schwer löslich, wie z. B. die mit Chlorkalium und Chlorammonium; es sind indessen dieselben doch etwas auflöslicher, als die entsprechenden Verbindungen des Platinchlorids. Eben so sind sie in Alkohol nicht auflöslich, doch nicht so unauflöslich, wie die entsprechenden Platinverbindungen. Die Verbindung des Iridiumchlorids mit Chlornatrium ist hingegen in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Die Auflösungen derselben verhalten sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat, im Ueberschuss hinzugefügt, entfärbt diese Auflösungen, oder verwandelt die dunkle Farbe derselben in eine sehr schwach grünliche, wobei sich ein geringer bräunlichschwarzer Niederschlag bildet. Wird diese helle Auflösung erwärmt, so findet gewöhnlich zuerst nur eine geringe Veränderung statt; lässt man sie aber nach dem Erhitzen stehen, so fängt sie an sich erst schwach röthlich, und dann blau zu färben. Die blaue Farbe nimmt nach und nach an Intensität zu, und zwar von der Oberfläche aus, wo sie in Berührung mit der atmosphärischen Luft ist. Die Farbe hat Aehnlichkeit mit der einer Auflösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak, doch hat sie deutlich einen Stich ins Violette, der besser bemerkt werden kann, wenn die Auflösung noch nicht zu dunkel geworden ist. Dampft man die blaue Auflösung ab, so scheidet sich zuerst etwas eines blauen Niederschlages ab; die trockene Masse ist aber weifs und hat einen Stich ins Grünliche. Behandelt man sie mit Wasser, so bleibt ein blaues Pulver ungelöst, während die Auflösung ungefärbt ist. Der blaue Niederschlag, der bei Einwirkung der Alkalien auf Iridiumchloridauflösungen entsteht, ist nach Claus Iridiumoxydhydrat. — In einer Auflösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd bringt Kalihydrat nicht diese Veränderungen hervor. Auch durchs Kochen bildet sich kein blauer Niederschlag.

Ammoniak, im Ueberschuss zu diesen Auflösungen gesetzt, entfärbt dieselben ebenfalls sogleich, wie eine Auflösung von Kali, und erzeugt einen geringen bräunlichschwarzen Niederschlag. Kocht man die Auflösung lange, so dass der gröfste Theil des überschüssig hinzugesetzten Ammoniaks verfliegt, so fängt die Auflösung an, sich blau zu färben, doch ist die blaue Farbe nicht so rein und intensiv, wie die, welche durch Behandlung der Iridiumchloridauflösung mit Kali entsteht. Es gelingt besser, die blaue Färbung hervorzubringen, wenn man die helle ammoniakalische Auflösung in einem flachen Gefäfse der Luft aussetzt; so wie dann der Ueberschuss des Ammoniaks verdampft, entsteht mit der blauen Färbung zugleich ein blauer Niederschlag. — Eine Auflösung von schwefelsaurem Iridiumoxyd wird durch Ammoniak schon in der Kälte blau, und giebt einen blauen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit sich entfärbt.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bewirkt in der Auflösung der Verbindungen des Iridiumchlorids im Anfange einen

starken hell rothbraunen Niederschlag, der aus ausgeschiedenem Salze besteht, sich aber nach und nach von selbst auflöst, wobei die Flüssigkeit auf dieselbe Weise entfärbt wird, wie durch Behandlung mit Kalihydrat oder Ammoniak; es bleibt auch nur ein geringer braunschwarzer Niederschlag ungelöst. Kocht man die helle Auflösung, so wird sie dadurch bisweilen nicht blau gefärbt. Wenn man sie bis zur Trockniss abdampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, so bleibt eine kleine Menge eines blauen Pulvers ungelöst zurück, und die Flüssigkeit wird nach längerer Zeit blau gefärbt. Bisweilen aber entsteht durchs Kochen eine blaue Auflösung mit oder ohne blauen Niederschlag.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt im Anfange in diesen Auflösungen keine Veränderung; nach längerer Zeit entfärbt sie dieselben auf eben die Weise, wie Kalihydrat und Ammoniak, ohne einen Niederschlag hervorzubringen. — Durchs Kochen entstehen aber blaue Niederschläge.

Die Auflösung von kohlensaurem Natron entfärbt dieselben wie Kali und Ammoniak. Durchs Kochen werden sie anfangs nicht blau gefärbt, aber doch nach längerer Zeit.

Eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt eine Fällung von ausgeschiedenem Salze hervor, das unter dem Mikroskope als solches erkannt werden kann. Durch verdünntere Auflösungen wird im Anfange keine Veränderung hervorgebracht, nach längerer Zeit indessen werden die Iridiumchloridauflösungen dadurch entfärbt, jedoch später nicht blau gefärbt und gefällt.

Kohlensaure Baryterde schlägt in der Kälte aus den Chloridauflösungen kein Oxyd nieder. Durchs Kochen hingegen entsteht eine grünliche Auflösung, und die kohlensaure Baryterde färbt sich blau. — Aus der Auflösung des schwefelsauren Iridiumoxyds wird schon in der Kälte Iridiumoxydhydrat durch kohlensaure Baryterde gefällt. Diese färbt sich bläulich, während die Auflösung entfärbt wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt anfangs keine Veränderung in diesen Auflösungen hervor; nach längerer Zeit aber werden sie dadurch entfärbt, oder bekommen eine schwachgrünliche Farbe. Durchs Kochen bildet sich eine blaue Auflösung und ein blauer Niederschlag.

Eine Auflösung von Borax bewirkt in der Kälte keine Veränderung; beim Erhitzen wird die Flüssigkeit zuerst ent-

färbt und darauf blau gefärbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt sogleich keine Veränderung, nach längerer Zeit findet jedoch eine vollständige Entfärbung statt.

Eine Auflösung von ameisensaurem Natron bringt in der Kälte keine Veränderung hervor. Durch langes Erhitzen entsteht eine Reduction und ein schwarzer Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür entfärbt die Iridiumchloridauflösungen sogleich.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt auch nach längerer Zeit keine Veränderung in den Iridiumchloridauflösungen hervor.

Eine Auflösung von Queksilbercyanid erzeugt ebenfalls keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt in der Iridiumchloridauflösung einen bräunlichen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in ihnen eine blaue Fällung hervor, die durch hinzugefügtes Ammoniak weifs wird.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul entfärbt die Iridiumchloridauflösung, ohne einen Niederschlag von reducirtem Metall hervorzubringen.

Zinnchlorür bringt in der Iridiumchloridauflösung einen hellbräunlichen Niederschlag hervor.

Schweflichte Säure entfärbt die Auflösungen, und färbt sie gelblich braun.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas entfärbt im Anfange die neutrale oder saure Iridiumchloridauflösung; nach längerer Zeit bildet sich ein brauner Niederschlag von Schwefeliridium.

Schwefelammonium bringt in der Iridiumchloridauflösung einen braunen Niederschlag von Schwefeliridium hervor, der sich in einem nicht sehr grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöst. Wenn man diese Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wird braunes Schwefeliridium gefällt.

Metallisches Zink schlägt das Iridium aus der Iridiumchloridauflösung metallisch als ein schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

Durchs Glühen werden die Verbindungen des Iridiumchlorids und des Iridiumoxyds zerstört.

Iridiumsesquioxyd, Iridiumsäure, $\dddot{I}r$.

Dieses Oxyd, welches wohl als eine Säure betrachtet werden kann, ist wenig untersucht. Es bildet sich (nach Claus), wenn Iridium mit salpetersaurem Kali lange geschmolzen wird. Die schwarzgrüne geschmolzene Masse löst sich im Wasser mit tief indigblauer Farbe auf (als basisch iridiumsaures Kali), während ein schwarzes krystallinisches Pulver (saures iridiumsaures Kali) zurückbleibt. Letzteres ist nach dem Auswaschen vollkommen geschmacklos, entwickelt bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure viel Chlor, und löst sich langsam mit indigblauer, sehr intensiver Farbe vollkommen auf. Dieses blaue Chlorid ist sehr unbeständig, färbt sich nach mehreren Stunden grün, und geht durchs Erhitzen in gewöhnliches rothbraunes Chlorid über, mit welchem es vielleicht isomerisch ist.

Die Iridiumauflösungen, welche gewöhnlich Oxyd oder Chlorid enthalten, und deren Farbe dann dunkel rothbraun, und nur selten, wenn sie nämlich Chlorür enthalten, grün ist, können also durch das Verhalten gegen Alkalien, besonders gegen eine Auflösung von Kali, und durch die leichte Reducirbarkeit der Verbindungen des Iridiums vermittelst Wasserstoffgas, so wie durch die Unauflöslichkeit des reducirten Iridiums in Königswasser von allen Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, leicht unterschieden werden. Von den Rhodiumauflösungen unterscheidet man sie dadurch, dass man sie abdampft, die trockene Masse mit Wasserstoffgas reducirt, und das erhaltene Metall mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt. Das Iridium oxydirt sich zwar dadurch zu Sesquioxydul, doch löst sich dieses nicht in dem Salze auf, und theilt demselben keine Farbe mit, wie dies beim Rhodium der Fall ist. Man kann auch das reducirte Metall mit Chlorkalium mengen, und das Gemenge in Chlorgas erhitzen, wodurch man, bei Gegenwart von Iridium, Kaliumiridiumchlorid erhält, dessen Auflösung eine schwarzbraune Farbe hat, und als Pulver braunroth ist, während die Auflösung des Kaliumrhodiumchlorids eine rosenrothe Farbe hat.

XXXV. Osmium, Os.

Das Osmium hat im compacten Zustande metallischen Glanz. Gewöhnlich erhält man es nur als poröses Pulver, und dann ist es schwarz ohne metallischen Glanz, den es jedoch durch Drücken mit einem harten Körper erhält. Es hat, wie man annimmt, ein geringeres specifisches Gewicht als Silber, nämlich ungefähr 10; in seiner Verbindung mit Iridium, welche in der Natur vorkommt, ist es indessen ungleich schwerer. Durchs Erhitzen beim Ausschlusse der Luft erleidet es keine Veränderung; aber beim Zutritt der Luft wird es dadurch sehr leicht zu Osmiumsäure oxydirt, und verbreitet dabei den charakteristischen unangenehmen Geruch dieser Säure. Im fein zertheilten Zustande lässt es sich beim Zutritt der Luft entzünden, und brennt, während es sich dabei im Glühen erhält. Im compacteren Zustande geschieht dies nach Berzelius nicht, sondern es hört auf, sich ferner zu oxydiren, so wie es aus dem Feuer genommen wird. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft oxydirt sich das Osmium nicht; selbst bei einer Temperatur von 100° entwickelt es noch nicht den Geruch der Osmiumsäure.

Salpetersäure löst das Osmium zwar zu Osmiumsäure auf, doch geschieht dies nur langsam; beim Erhitzen werden beide gemeinschaftlich verflüchtigt. Vom Königswasser wird das Osmium leichter aufgelöst, doch wahrscheinlich nur vermöge der gröfseren Concentration der Säure, da durch die Auflösung nur Osmiumsäure und kein Osmiumchlorid gebildet wird. Am leichtesten löst es rauchende Salpetersäure auf, besonders in der Wärme. Wenn das Osmium indessen beim Ausschlusse der Luft einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden ist, so löst es sich nicht mehr in Säuren auf. Um es dann darin wieder auflöslich zu machen, muss es mit salpetersaurem Kali zusammengeschmolzen werden. Ein kleiner Theil der sich bildenden Osmiumsäure verflüchtigt sich dann, der andere Theil derselben verbindet sich mit dem Kali, und bleibt zurück. Wenn man den Rückstand darauf in Wasser auflöst, und die Auflösung mit Salpetersäure versetzt, so kann man die Osmiumsäure durch Destillation gewinnen. — Wenn Chlorgas über Osmium geleitet wird, so verändert sich dies bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; erhitzt man aber das Metall, so wird es theils in grünes

Osmiumchlorür, theils in rothes Osmiumchlorid verwandelt. Beide Chlorverbindungen sind flüchtig, doch ist das Chlorid flüchtiger als das Chlorür. — Leitet man über Osmium bei erhöhter Temperatur Wasserdämpfe, so werden diese nach Regnault im Anfange etwas zersetzt; die Zersetzung hört indessen bald auf, und es ist ungewiss, ob diese theilweise Zersetzung nicht von Unreinigkeiten im Osmium herrührt.

Das Iridium bildet mit dem Osmium eine natürliche Legirung, in welcher beide Metalle so innig verbunden sind, dass sich das Osmium darin weder durch Salpetersäure, noch durch Königswasser auflösen lässt. Gewöhnlich enthält diese Verbindung noch Ruthenium, auch Platin. Selbst durch Erhitzung in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas wird das Osmium in dieser Legirung nicht oxydirt, und kann daher durch den Geruch nicht wahrgenommen werden. Auch durch Erhitzen in Chlorgas wird das Osmium in dieser Verbindung nicht angegriffen. Nur durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oder mit einer Mengung von Kalihydrat und chlorsaurem Kali wird diese Legirung zersetzt, indem sich dann beide Metalle oxydiren. Nach der Zersetzung können sie dann auf die Weise von einander getrennt werden, wie es im zweiten Theile dieses Werkes gezeigt wird. — Um zu sehen, ob das bei Untersuchungen erhaltene Iridium ganz frei von Osmium sei, ist zwar der Geruch der Osmiumsäure, der entsteht, wenn das Iridium beim Zutritt der Luft geglüht wird, ein sehr entscheidendes Merkmal; man hat indessen nach Berzelius ein noch sichreres und bequemeres, nämlich die Wirkung der gasförmigen Osmiumsäure auf die Weingeistflamme. Legt man auch nur ein ganz kleines Stückchen reines Osmium auf ein Platinblech nahe an den Rand, und bringt diesen in die Weingeistflamme, so dass das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme um denselben auf einmal leuchtend, gleich als wenn reines ölbildendes Gas verbrennt. Erhitzt man auf dieselbe Weise Iridium, das Spuren von Osmium enthält, so sieht man deutlich, wie die Flamme auf einen Augenblick leuchtend wird, obgleich nicht so auffallend, wie beim reinen Osmium; es hört das Leuchten auch bald auf, nicht, weil alles Osmium schon fortgegangen wäre, sondern weil beide Metalle sich zu einer feuerfesten Verbindung oxydiren, welche keiner höheren Oxydirung fähig ist. Schiebt man nun das Platinblech so weit in die Flamme, dass die Verbindung in den inneren

nicht brennenden Theil derselben gelangt, so wird dieselbe reducirt; das Metall entzündet sich dann wieder am Rande der äufseren Flamme, glüht einen Augenblick, und macht die Flamme leuchtend. Darauf kann man es wieder bis zum Weifsglühen erhitzen, ohne dass ein Osmiumgeruch entsteht, und ohne dass es sonst verändert wird. Nach einer neuen Reduction stellt sich dieselbe Erscheinung wieder ein, und sie ist noch ganz deutlich, wenn man beim Erhitzen des reducirten Metalls die Bildung der Osmiumsäure durch den Geruch schon nicht mehr mit Deutlichkeit wahrnehmen kann.

Osmiumoxydul, $\dot{O}s$.

Das Oxydul des Osmiums ist dunkelgrün, fast schwarz; es unterscheidet sich dadurch bedeutend von den Oxyden des Iridiums, dass es beim Erhitzen an der Luft das flüchtige höchste Oxyd des Osmiums (Osmiumsäure) bildet, welches durch seinen Geruch leicht erkannt werden kann. Das Oxydul löst sich in Säuren auf. Die Osmiumoxydulsalze sind aber noch wenig bekannt. — Das dem Oxydule entsprechende Osmiumchlorür ist grün und sublimirbar. Es löst sich in Wasser auf, doch zersetzt es sich dabei, so dass sich flüchtige Osmiumsäure bildet und auflöst, während metallisches Osmium sich ausscheidet und Chlorwasserstoffsäure frei wird. Das Osmiumchlorür bildet Verbindungen mit anderen Chlormetallen.

Osmiumsesquioxydul, $\ddot{\overline{O}}s$.

Es entsteht, nach Berzelius, wenn man die Osmiumsäure in Ammoniak auflöst. Es bildet dann eine dunkelbraune Verbindung von Sesquioxydul mit Ammoniak, die, wenn man sie mit einer Auflösung von Kali kocht und darauf wäscht, beim Erhitzen mit einem Geräusch detonirt. Das Osmiumsesquioxydul löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf.

Osmiumoxyd, $\ddot{O}s$.

Das Oxyd des Osmiums ist schwarz. Beim Erhitzen in einer Glasröhre zerfällt es in Metall und in Osmiumsäure (Claus). Das dem Oxyde entsprechende Chlorid erhält man rein, oder gemeinschaftlich mit Osmiumchlorür, wenn metallisches Osmium

in Chlorgas erhitzt wird. Es ist roth, und flüchtiger als das Chlorür. Man erhält eine Verbindung desselben mit Chlorkalium, wenn man metallisches Osmium mit Chlorkalium mengt und in Chlorgas bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Die Verbindung hat eine rothe Farbe. Sie ist in Alkohol fast unlöslich oder sehr schwerlöslich; in Wasser hingegen auflöslicher, die Auflösung ist gelb. Durchs Kochen wird sie braun, weil sie in heifsem Wasser auflöslicher ist als in kaltem, und es scheidet sich beim Erkalten ein schwarzer Niederschlag ab, der aber nur aus herauskrystallisirtem unzersetzten Salze besteht. — Die Auflösung zeigt weder in der Kälte, noch selbst beim Kochen einen Geruch; nur wenn sie mit Salpetersäure gekocht wird, entwickelt sich der unangenehme charakteristische Geruch der flüchtigen Osmiumsäure. Es ist aber starke Salpetersäure und auch ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, so wie langes Kochen erforderlich, um alles Osmium als Osmiumsäure zu verjagen.

Aufser Verbindung mit Chlorkalium oder anderen Chlormetallen, zersetzt sich die Auflösung des Osmiumchlorids sehr bald in Osmiumsäure, in metallisches Osmium und in Chorwasserstoffsäure. Die Verbindungen des Chlorids mit anderen Chlormetallen erleiden indessen keine Zersetzung, wenn sie in Wasser aufgelöst werden.

Eine Auflösung von K a l i h y d r a t bringt in den Auflösungen der Verbindungen des Osmiumchlorids zuerst keine Veränderung hervor; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so färbt sie sich schwarz von Osmiumoxyd, es setzt sich dann ein schwarzer Niederschlag ab, und darauf wird die Flüssigkeit wieder hell. Durch längeres Stehen wird dieselbe Veränderung, wie durchs Kochen hervorgebracht.

A m m o n i a k verändert die Kalium-Osmiumchloridauflösung im Anfange ebenfalls nicht; nach längerer Zeit wird jedoch die Flüssigkeit braun gefärbt, und es setzt sich dann ein brauner Niederschlag ab; die Flüssigkeit bleibt aber braun. Durchs Erhitzen geschieht dies schneller. In verdünnten Auflösungen wird durch Ammoniak nur eine braune Flüssigkeit erzeugt. Durch Zusatz von Wasser verschwindet auch die braune Fällung, welche in concentrirten Auflösungen durch Ammoniak entstanden ist.

Eine Auflösung von k o h l e n s a u r e m K a l i verändert die Kalium-Osmiumchloridauflösung in der Kälte nicht. In concentrirten Auflösungen wird durch das Reagens, wenn die Auflösung desselben ebenfalls concentrirt ist, eine hellbraune Fällung

erzeugt, welche aber nur aus ausgeschiedenem Salze besteht, das in der Auflösung des Reagens schwerer löslich als im Wasser ist. Unter dem Mikroskope erkennt man deutlich, dass diese Fällung aus regulären Octaëdern besteht. — In etwas verdünnteren Auflösungen entsteht nach längerer Zeit ein schwarzer Niederschlag von Osmiumoxyd, und die überstehende Flüssigkeit ist oft bläulich gefärbt. Durchs Erhitzen entsteht in allen Fällen ein schwarzer Niederschlag, und die über demselben stehende Flüssigkeit wird farblos.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali wirkt ähnlich wie einfach-kohlensaures Kali, doch entsteht der schwarze Niederschlag erst durchs Kochen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron schlägt das Salz aus seinen concentrirten Auflösungen nicht nieder. Es bildet sich in der Kälte ein geringer, durchs Erhitzen ein stärkerer schwarzer Niederschlag; die über demselben stehende Flüssigkeit ist farblos.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt, wenn sie concentrirt ist, wie eine Auflösung von kohlensaurem Kali, eine hellbraune Fällung von ausgeschiedenem Salze hervor. Durch längeres Erhitzen verflüchtigt sich das kohlensaure Ammoniak ohne eine Fällung zu bewirken.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verändert die Osmiumchloridauflösung anfangs nicht; nach längerer Zeit entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit.

Eine Auflösung von Borax bringt in der Kälte keine Veränderung hervor; beim Erhitzen aber entsteht ein schwarzer Niederschlag. Hierdurch unterscheiden sich die Osmiumchloridverbindungen wesentlich von den analogen des Iridiums (S. 215).

Eine Auflösung von Oxalsäure verändert auch nach längerer Zeit die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht.

Eine Auflösung von ameisensaurem Natron bringt in der Kälte keine Veränderung hervor; beim Erhitzen hingegen erfolgt ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Osmium.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür, von Kaliumeisencyanid und von Quecksilbercyanid wirken eben so. Durchs Erhitzen mit Kaliumeisencyanür wird die Auflösung grün.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in der Kalium-Osmiumchloridauflösung einen gelblichweifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt einen schwarzen Niederschlag, der durch Behandlung mit Ammoniak röthlichbraun wird. Salpetersäure, im Ueberschuss darauf hinzugefügt, stellt den schwarzen Niederschlag wieder her.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt keine Veränderung in derselben hervor.

Zinnchlorür giebt einen bräunlichen Niederschlag.

Eine Auflösung von Jodkalium verändert im Anfange die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht; nach längerem Stehen wird aber dadurch ein schwarzer Niederschlag und eine bläuliche Färbung der Flüssigkeit bewirkt.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas verändert anfangs die Kalium-Osmiumchloridauflösung nicht; nach längerem Stehen erfolgt ein bräunlichgelber Niederschlag von Schwefelosmium.

Schwefelammonium bringt in der Kalium-Osmiumchloridauflösung einen bräunlichgelben Niederschlag von Schwefelosmium hervor, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Metallisches Zink schlägt das Osmium aus seinen Auflösungen als schwarzes Pulver, aber nicht vollkommen, nieder.

Osmiumsesquioxyd, Osmichte Säure, $\dddot{\text{Os}}$.

Sie ist im isolirten Zustande nicht bekannt, und nur in Verbindung mit Basen dargestellt worden. Das Kalisalz erzeugt sich leicht, wenn Osmiumsäure mit Kalihydratauflösung übersättigt, und zur Auflösung etwas Alkohol hinzugefügt wird. Es wird auch schon durch bloſses Abdampfen einer Lösung von osmiumsaurem Kali, die einen Ueberschuss von Kali enthält, gebildet, obgleich andererseits eine Auflösung des osmichtsauren Kali's der Luft ausgesetzt, Sauerstoff absorbirt und sich in osmiumsaures Kali verwandelt. Im krystallisirten Zustande hat das Salz eine dunkle granatrothe Farbe. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu osmiumsaurem Kali (Fremy, Claus).

Die osmichtsauren Salze der Alkalien sind in Wasser auflöslich, die Auflösung hat eine schmutzig grüne Farbe. Sie erhält sich nur unzersetzt, wenn sie einen Ueberschuss von Kali enthält. Ist dies nicht der Fall, so zerfällt die Säure beim Ab-

dampfen in Osmiumoxyd, welches sich ausscheidet, und in Osmiumsäure. In Alkohol sind die alkalischen Salze nicht auflöslich. Das Baryterdesalz ist auch in Wasser unlöslich.

Durch Säuren, namentlich durch Schwefelsäure, wird die osmichte Säure in den Auflösungen der alkalischen Salze sogleich in Osmiumoxydhydrat, welches hartnäckig einen Theil der zur Fällung angewandten Säure zurückhält, und in Osmiumsäure zersetzt. Auch schweflichte Säure entwickelt aus ihnen Osmiumsäure, bringt aber dann schnell einen schönen indigblauen Niederschlag hervor. — Salpetersäure aber oxydirt die osmichte Säure zu Osmiumsäure.

Setzt man zu einer Auflösung von osmichtsaurem Kali Ammoniak, so wird dieselbe braun, aber Kalihydratauflösung bringt, indem das Ammoniak verjagt wird, wiederum osmichtsaures Kali hervor. Eine Auflösung von Chlorammonium hingegen erzeugt einen gelben Niederschlag, der mit Wasserstoffgas reducirt, metallisches Osmium mit metallischem Glanze giebt.

Osmiumbioxyd, Osmiumsäure, $\ddot{\ddot{O}}s$.

Die Osmiumsäure bildet in ihrem reinen wasserfreien Zustande, wenn sie durch Oxydation des Osmiums erhalten worden ist, eine weifse, krystallinische Masse. Durch die Wärme der Hand wird sie weich; bei etwas erhöhter Temperatur schmilzt sie; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sie sich, und bildet weifse Tropfen und Krystallnadeln an dem kälteren Theile des Glases, in welchem der Versuch geschieht. Auf glühenden Kohlen wird sie unter Detonation reducirt. Selbst in der Kälte hat die Osmiumsäure einen sehr starken stechenden, höchst unangenehmen Geruch; der Dampf derselben greift nicht nur die Nase, sondern auch die Augen an. In Wasser löst sich die Osmiumsäure nur langsam auf; erhitzt man sie damit, so schmilzt sie unter dem Wasser zu Kügelchen, wie Phosphor, wenn dieser unter Wasser geschmolzen wird. Die wässerige Auflösung riecht, selbst in der Kälte, stark, und ebenso wie die trockene Osmiumsäure. Sie ist farblos, und röthet fast gar nicht, oder doch nur sehr schwach, das Lackmuspapier.

Wird die wässerige Auflösung der Osmiumsäure mit Auflösungen von reinen Alkalien vermischt, so erhält sie eine gelbe Farbe, und der Geruch der Osmiumsäure verschwindet. In dieser Auflösung wird nach und nach die Osmiumsäure zu os-

michter Säure reducirt, besonders bei Gegenwart von etwas Alkohol (Claus).

Wenn man zu den Auflösungen der osmiumsauren Alkalien Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure setzt, so wird die Osmiumsäure frei, und lässt sich dann an ihrem charakteristischen Geruch, besonders beim Erwärmen, erkennen. Durch Destillation kann darauf eine Auflösung der Osmiumsäure in Wasser erhalten werden.

Die freie Osmiumsäure scheint mit den neutralen Auflösungen der Salze der Erden und Metalloxyde keine Fällungen zu geben, wohl aber wenn die freie Säure gesättigt wird. In Auflösungen von neutralem essigsauren und salpetersauren Bleioxyd entsteht durch freie Osmiumsäure keine Fällung; setzt man aber noch etwas Ammoniak hinzu, so entsteht sogleich ein dunkelbrauner Niederschlag. In einer Anflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd entsteht auch durch freie Osmiumsäure sogleich ein brauner Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt die Osmiumsäure, und bewirkt in den Auflösungen derselben einen dunkelschwarzen Niederschlag.

Zinnchlorür bringt in der Auflösung der Osmiumsäure eine braune Fällung hervor, die durch Chlorwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Die meisten Metalle, auch Quecksilber, reduciren das Osmium metallisch aus einer Auflösung der Osmiumsäure, wenn eine andere Säure hinzugesetzt worden ist; aber sehr häufig geschieht dies nicht ganz vollständig. Selbst Zink reducirt die Osmiumsäure aus ihren Auflösungen nur langsam und unvollständig.

Legt man in die Auflösung der Osmiumsäure ein schweflichtsaures Salz, so färbt sich die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur eine kleine Menge von Osmiumsäure enthält, tief blauviolett, und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Osmium ab. Die Flüssigkeit wird mit der Zeit blau, und nach langem Stehen farblos, während der schwarze Niederschlag sich vermehrt. Wenn die blaue Flüssigkeit auch mit sehr vielem Wasser verdünnt wird, so erscheint sie dennoch blau, oder vielmehr violett. In einer sehr verdünnten Auflösung erhält sich die violette Farbe weit länger, als in einer concentrirten.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas giebt in den Auflösungen der Osmiumsäure einen braunschwarzen Niederschlag, der aber sus-

pendirt bleibt, und sich nur dann leicht absetzt, wenn Chlorwasserstoffsäure oder eine andere freie Säure hinzugefügt wird.

Schwefelammonium giebt in der Auflösung der Osmiumsäure einen schwarzen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Fast alle organischen Substanzen reduciren die Osmiumsäure aus ihrer Auflösung in Wasser. Setzt man Alkohol zu der Auflösung der Osmiumsäure, so erleidet sie anfangs keine Veränderung; erst nach längerer Zeit bildet sich ein blauschwarzer Niederschlag von metallischem Osmium. Wird die alkoholische Flüssigkeit mit sehr vielem Wasser verdünnt, so wird kein Osmium daraus reducirt. Essigsäure verändert ebenfalls die Auflösung der Osmiumsäure im Anfange nicht; nach längerer Zeit aber bewirkt sie eine violette Färbung derselben. Einige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, scheinen auch nach längerer Zeit in der Auflösung der Osmiumsäure keine Veränderung hervorzubringen, dagegen sehr leicht Fett.

Die Osmiumverbindungen können also sehr leicht daran erkannt werden, dass ihre Auflösungen, wenn sie mit einem Ueberschuss von Salpetersäure gekocht werden, den unangenehmen Geruch der flüchtigen Osmiumsäure entwickeln; ferner noch daran, dass sie durch Wasserstoffgas zu metallischem Osmium reducirt werden, welches, wie auch die Osmiumoxyde, beim Erhitzen an der Luft, denselben charakteristischen Geruch entwickelt. — Wenn indessen die Osmiumverbindungen Iridium enthalten, so widerstehen sie weit stärker der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffs als sonst. In diesem Fall ist es am besten, die Verbindung mit Wasserstoffgas zu reduciren, da man im metallischen Zustande kleine Mengen von Osmium im Iridium entdecken kann, wie oben S. 219. gezeigt worden ist.

XXXVI. Ruthenium, Ru *).

Das Ruthenium bildet grauweifse metallglänzende, eckige Stücke, welche porös und dem Iridium sehr ähnlich sind. Das specifische Gewicht dieses porösen Rutheniums wird sehr gering angegeben, nämlich 8, 6. Es ist sehr spröde, und lässt sich sehr leicht zu einem feinen schwarzgrauen Pulver zerreiben. Es ist schwer schmelzbar, da es in der Flamme des Knallgasgebläses nur schwach zusammensintert. Seine Auflöslichkeit in Säuren ist eben so gering, als die des Iridiums und Rhodiums, denn bei der Behandlung mit Königswasser löst sich nur ein sehr geringer Theil davon auf. Von allen Platinmetallen hat das Ruthenium nächst dem Osmium die gröfste Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, da es sich sehr leicht beim Glühen an der Luft und vor der oxydirenden Flamme des Löthrohrs in ein blauschwarzes Oxyd verwandelt. Mit Borax zusammengeschmolzen, ertheilt es demselben keine Farbe und löst sich nicht auf. Beim Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird es nicht oxydirt und gelöst. Die Oxyde des Rutheniums werden zwar durch Wasserstoffgas reducirt, aber nicht in der Kälte, wie die der übrigen Platinmetalle, sondern erst beim Erhitzen. — Beim Glühen mit Kalihydrat, salpetersaurem oder chlorsaurem Kali oxydirt sich das Ruthenium höher, und bildet rutheniumsaures Kali.

Mengt man das Ruthenium mit Chlorkalium oder Chlornatrium, und erhitzt es in einem Strome von Chlorgas, so verwandelt sich das Ruthenium in Verbindungen von Sesquichlorür und den alkalischen Chlormetallen.

Rutheniumoxydul, $\dot{R}u$.

Es wird durch das Glühen des Chlorürs mit kohlensaurem Natron in einer Atmosphäre von Kohlensäure, und durch Behandlung der geglühten Masse mit Wasser erhalten. Es bildet ein schwarzgraues Pulver, das kein Alkali enthält, und sich nicht in Säuren löst. — Das dem Oxydul entsprechende Chlorür, Ru Cl,

*) Alles, was man von dem Ruthenium und dessen Verbindungen weifs, verdankt man Claus, aus dessen Abhandlungen über diesen Gegenstand das Folgende entnommen ist.

welches man erhält, wenn pulverförmiges Ruthenium bei schwacher Glühhitze mit trockenem Chlorgas behandelt wird (wobei das Sesquichlorür des Rutheniums sich verflüchtigt, und das Chlorür zurückbleibt), ist nach dieser Bereitung vollkommen unlöslich in Säuren, selbst in Königswasser. Auch durch Auflösungen von Alkalien wird es nicht, oder nur sehr wenig angegriffen, selbst wenn eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat mit dem Chlorür bis zur Trockniss abgedampft wird. Wasser zieht dann nur Alkali aus, und Chlorwasserstoffsäure und selbst Königswasser lösen aus dem ungelösten Chlorür nur etwas Sesquichlorür mit grünlicher Farbe auf.

Wenn man indessen eine Lösung des Sesquichlorürs längere Zeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so fällt braunes Schwefelruthen und die Flüssigkeit nimmt eine schöne blaue Farbe an. Wenn man das freie Schwefelwasserstoffgas durch atmosphärische Luft entfernt, so enthält die blaue Lösung wahrscheinlich das Chlorür in einem auflöslichen Zustande und freie Chlorwasserstoffsäure. Diese blaue Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig. Sie giebt mit Ammoniak einen violettblauen Niederschlag, der aber nach einiger Zeit grau wird; die Flüssigkeit hat dann eine schmutzig gelbe Farbe. Dampft man die blaue Chlorürauflösung ab, so nimmt sie bei starker Concentration eine schöne chromgrüne Farbe an, so dass die Flüssigkeit durch ihr Aussehen von einer Auflösung von Chromchlorid nicht zu unterscheiden ist. Ammoniak giebt mit derselben einen dunkelgrünen Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit der Flüssigkeit zum Theil sich mit kirschrother Farbe wieder auflöst, zum Theil in ein schwarzes unlösliches Oxyd verwandelt. Sowohl das blaue, als auch das grüne Chlorür verwandeln sich in Sesquichlorür, wenn sie mit Salpetersäure erhitzt werden. Ist das blaue Chlorür etwas verdünnt, und mit vieler Chlorwasserstoffsäure vermischt, so wird es beim Erhitzen farblos. Auch schweflichte Säure bewirkt vollständige Entfärbung.

Rutheniumsesquioxydul, $\ddot{\text{Ru}}$.

Ist dasselbe durch anhaltendes Glühen des feinzerriebenen Metalls bereitet worden, so hat es eine blauschwarze Farbe und ist unlöslich in Säuren. Das Hydrat des Sesquioxyduls wird durch Fällung der Auflösung des Sesquichlorürs vermittelst Lösungen von reinen oder kohlensauren Alkalien erhalten. Es ist

schwarzbraun und löst sich leicht in Säuren auf; die Auflösungen haben eine pomeranzengelbe Farbe. In einem Ueberschuss von Alkalien ist es nicht löslich; wohl aber enthält es, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen, noch Alkali. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas verliert es sein Wasser unter starkem Erglühen, und wird unlöslich in Säuren.

Das dem Sesquioxydul entsprechende Sesquichlorür, $\text{Ru}\,\text{Gl}^3$, welches man erhält, wenn man eine Auflösung des rutheniumsauren Kali's mit einer Säure fällt, das erhaltene schwarze Oxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und die Lösung zur Trockniss abdampft, ist eine braungelbe, krystallinische, sehr zerfliefsliche Masse, welche beim stärkeren Erhitzen dunkelgrün, und an einigen Stellen blau wird. Es löst sich unter Zurücklassung einer geringen Menge von einem gelbbraunen, basischen Salze in Wasser und auch in Alkohol auf. Die Lösung in Wasser hat eine schön oraniengelbe Farbe und einen rein zusammenziehenden, nicht metallischen Geschmack.

Diese Lösung des Sesquichlorürs, in welcher das Ruthenium am häufigsten erhalten wird, zeichnet sich besonders dadurch aus, dass sie sich beim Erhitzen in schwarzbraunes Oxyd und in freie Chlorwasserstoffsäure zersetzt. In diesem zersetzten Zustande hat dieses Oxyd eine ganz unglaublich tingirende Kraft, so dass ein paar Milligramme im Stande sind, ein halbes Pfund Wasser fast undurchsichtig zu machen. Sie rührt von der grofsen Zertheilung des schwarzen Niederschlages her, welcher sich lange schwebend erhält. — Gegen die Reagentien zeigt die Auflösung folgendes Verhalten:

Reine und kohlensaure Alkalien und phosphorsaures Natron fällen bei gewöhnlicher Temperatur schwarzbraunes Sesquioxydulhydrat, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöslich ist. Die Fällung ist jedoch nicht vollkommen; ein Theil des Sesquioxyduls bleibt in der Flüssigkeit.

Eine Auflösung von Borax bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung; es entfärbt sich indessen die Flüssigkeit oder sie wird vielmehr grünlich gelb. Beim Erhitzen fällt Sesquioxydulhydrat heraus.

Ameisensaures Natron entfärbt beim Erhitzen die Lösung des Sesquichlorürs, ohne metallisches Ruthenium abzuscheiden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt die Lösung des Sesquichlorürs mit schwarzer Farbe. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Chlorsilber und Rutheniumsesquioxydul; letzteres löst sich nach längerer Zeit in der Salpetersäure auf, während das Chlorsilber mit weifser Farbe zurückbleibt. Setzt man zu dieser Auflösung Ammoniak im Ueberschuss, so löst sich das Chlorsilber, und das Sesquioxydul schlägt sich nieder.

Kaliumeisencyanür entfärbt im Anfange die Lösung, welche nach einiger Zeit grün wird.

Quecksilbercyanid bewirkt, unter Fällung eines blauschwarzen Niederschlages, eine blaue Färbung.

Zink färbt im Anfange die Lösung lasurblau, es fällt darauf Ruthenium heraus, und die Flüssigkeit entfärbt sich.

Schwefelammonium fällt ein schwarzbraunes Schwefelruthenium. Der Niederschlag löst sich sehr wenig in einem Ueberschuss des Fällungsmittels. Die Auflösung hat eine gelbliche Farbe.

Behandelt man die Lösung des Sesquichlorürs mit Schwefelwasserstoff, so erhält man, wie schon oben erwähnt wurde, aufser einem Niederschlage von braunem Schwefelruthen, eine schöne lasurblaue Flüssigkeit, wodurch die Gegenwart des Rutheniums sich vorzugsweise zu erkennen giebt.

Die concentrirte Auflösung des Sesquichlorürs giebt mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium und Chlorammonium krystallinische, ins Violette spielende Niederschläge. Diese Doppelsalze sind in Wasser sehr schwer löslich, und in Alkohol unlöslich. Sie sind schwer von den Doppelchloriden des Iridiums zu unterscheiden.

Rutheniumoxyd, $\dot{R}u$.

Das durch anhaltendes Glühen des durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelrutheniums dargestellte Oxyd hat eine ins Grünliche spielende Farbe, und ist unlöslich in Säuren.

Das Hydrat des Oxyds, welches man in geringer Menge erhält, wenn man die Lösung des ihm entsprechenden Chlorids, $RuCl^2$, oder vielmehr des Doppelsalzes desselben mit Chlorkalium, mit etwas Alkali erhitzt, ist gelbbraun und gelatinös, und hat Aehnlichkeit mit einem unreinen Rhodiumoxyde. Es löst sich mit gelber Farbe in Säuren, und giebt bei der Concentration eine rosenrothe Auflösung. Es enthält Alkali, und scheint sich auf

nassem Wege sehr leicht in einem Ueberschuss von Alkali zu lösen.

Von dem schwarzen Oxyde, welches Säuren aus der Auflösung des rutheniumsauren Kali's fällen, ist es ungewiss, ob es Rutheniumoxyd oder Sesquioxydul ist. Die letztere Vermuthung ist die wahrscheinlichere.

Das dem Oxyde entsprechende Chlorid, $Ru€l^2$, ist noch nicht im isolirten Zustande dargestellt worden, sondern nur in einer Verbindung mit Chlorkalium. Dieses Doppelsalz ist sehr leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol; es ist von brauner, ins Rosenrothe spielender Farbe. Die Auflösung in Wasser ist tief rosenroth, und der Lösung des Rhodiumchlorids, $Rh€l^3$, so ähnlich, dass beide nicht von einander unterschieden werden können. Schwefelwasserstoffgas wirkt wenig auf die Lösung dieses Doppelsalzes ein; sie wird zuerst durch Abscheidung von Schwefel trübe und milchicht, und erst spät setzt sich gelbbraunes Schwefelmetall ab, während die Lösung noch stark rosenroth gefärbt bleibt. Eine blaue Auflösung lässt sich in diesem Falle nicht hervorbringen.

Rutheniumsäure, $\ddot{R}u$.

Sie ist nur in ihrer Verbindung mit Kali, und auch nur in der Auflösung bekannt, und wird durch Glühen des Metalls mit Kalihydrat, chlorsaurem oder salpetersaurem Kali und Behandlung der geglühten schwarzgrünen Masse mit Wasser erhalten. Die Auflösung des rutheniumsauren Kali's hat einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch, eine prächtig oraniengelbe Farbe, und ist neutral, wenn bei der Darstellung nicht zu viel Kalihydrat oder salpetersaures Kali angewandt worden ist. Der Geschmack ist stark zusammenziehend, wie von Gerbsäure. Sie zersetzt sich sehr leicht in Sauerstoff und in ein schwarzes Oxyd. Sie färbt die Haut sogleich schwarz durch Ablagerung des aus der Säure reducirten Oxyds. Säuren fällen aus der Auflösung schwarzes Oxyd (Sesquioxydul?). Auch durch Hinzuthun von organischen Substanzen, z. B. durch Alkohol, geschieht eine ähnliche Zersetzung.

Die Verbindungen des Rutheniums können also besonders auf folgende Weise von denen der anderen Platinmetalle unterschieden werden. Man schmelzt etwas des Metalls oder irgend einer seiner Verbindungen (man braucht zu dem Versuche nur einige

Milligramme zu nehmen) mit einem grofsen Ueberschuss von Salpeter in einem Platinlöffelchen bei starker Hitze so lange, bis die glühende Masse nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig fliefst; dann lässt man sie erkalten und löst sie in wenigem destillirten Wasser auf. In dieser pomeranzengelben Lösung des rutheniumsaurem Kali's bringen ein paar Tropfen Salpetersäure einen voluminösen schwarzen Niederschlag hervor. Fügt man zu der Flüssigkeit mit dem Niederschlage Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt sie in einem Porcellanschälchen, so löst sich das Oxyd auf, und nimmt bei der Concentration eine schöne oraniengelbe Farbe an. Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung, bis sie fast schwarz geworden ist, und filtrirt, so ist die filtrirte Flüssigkeit von prachtvoll lasurblauer Farbe.

Um das metallische Ruthenium von den anderen Platinmetallen zu unterscheiden, kann man dasselbe mit Chlornatrium mengen, und das Gemenge in der Glühhitze mit Chlorgas behandeln. Die schwarze Masse löst sich mit pomeranzengelber Farbe in Wasser auf.. Schon durch die Farbe kann diese Lösung leicht von den Lösungen des Rhodiums und des Iridiums, mit denen die des Rutheniums die meiste Aehnlichkeit haben, so wie von einem Gemenge beider Metalllösungen unterschieden werden. Mit Ammoniak erhält man in der Lösung einen schwarzen Niederschlag, und mit Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung von Schwefelruthen die intensiv lasurblaue Flüssigkeit. Weder Iridium, noch Rhodium zeigen ein ähnliches Verhalten.

Vom Rhodium, mit welchem das Ruthenium mehr Aehnlichkeit als mit dem Iridium hat, unterscheidet sich dasselbe auch noch durch das Verhalten beim Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem, so wie auch mit salpetersaurem Kali; ferner durch das Verhalten der Lösungen des Rutheniumsesquichlorids und des Rhodiumchlorids gegen Alkalien und gegen Schwefelwasserstoff.

XXXVII. Gold, Au.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe, welche durch längeres Liegen an der Luft nicht verändert wird. Bei

durchscheinendem Lichte haben sehr dünne Goldblättchen eine grüne Farbe. Wenn das Gold als feines Pulver gefällt ist, sieht es braun aus, doch erhält es dann durch Drücken metallischen Glanz und die bekannte gelbe Farbe. Das Gold ist eins der schwersten Metalle; das specifische Gewicht desselben ist 19,2 bis 19,8. Es ist weich und sehr geschmeidig; durch Hämmern kann es härter gemacht werden, doch erlangt es durch Glühen seine Weiche wieder, wie dies bei vielen Metallen der Fall ist. Das Gold schmilzt erst bei ziemlich hoher Temperatur, und zwar schwerer als Silber und selbst als Kupfer; beim Schmelzen leuchtet es mit einem grünlichen Scheine. Bei den stärksten Wärmegraden, die man hervorbringen kann, wird es nicht verflüchtigt, und beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich nicht. Mit Salpeter oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammen geschmolzen, wird es nicht angegriffen.

In Salpetersäure, wenigstens wenn sie nicht sehr concentrirt ist, in Chlorwassorstoffsäure und Schwefelsäure, auch in concentrirter, ist das Gold auch bei sehr feiner Zertheilung unlöslich. Enthält indessen die Salpetersäure etwas salpetrichte Säure, so kann sie beim Erhitzen eine geringe Menge Gold auflösen. Das beste Auflösungsmittel des Goldes ist Königswasser, welches dasselbe bei feiner Zertheilung schon in der Kälte, im geschmolzenen Zustande bei der Erwärmung auflöst. Die Auflösung enthält Goldchlorid; sie färbt die Haut des menschlichen Körpers purpurfarben. Fein zertheiltes Gold wird schon von Chlorwasser leicht aufgelöst. Auch Mischungen von Chlorwasserstoffsäure mit Chromsäure und Selensäure lösen das Gold auf; die Selensäure auch schon allein. Mit Silber verbunden wird das Gold fast gar nicht vom Königswasser aufgelöst, weil die Legirung mit einer Schicht von Chlorsilber überzogen wird, welche die Wirkung der Säure auf dieselbe verhindert. Behandelt man aber die Legirung abwechselnd mit Königswasser, und darauf mit Ammoniak, welches das entstandene Chlorsilber auflöst, so kann sie endlich vollständig aufgelöst werden. Auch bei erhöhter Temperatur kann das Gold das Wasser nicht zersetzen.

Goldoxydul, $\dot{A}u$.

Das Goldoxydul wird aus der Auflösung des Chlorids erhalten, wenn man in dieselbe eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, aber nicht im Ueberschuss, bringt. Auch durch Be-

handlung des Chlorürs mit Kalihydrat, und durch mehrere andere Methoden kann es erhalten werden. Es ist von ganz intensiv violetter Farbe, so dass es schwarz erscheint; bei der Kochhitze des Wassers wird es blau violett, und bei erhöhter Temperatur in Gold und in Sauerstoffgas zersetzt. Es ist in Wasser unlöslich, kann aber bisweilen lange in demselben suspendirt bleiben; durch Erhitzen scheidet es sich in diesem Falle leicht ab. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es in Gold und in Goldchlorid zerlegt; aber Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden mit ihm Bromür und Jodür von dunkelbrauner Farbe. Königswasser löst es vollständig auf; die Auflösung enthält Chlorid. In Sauerstoffsäuren, auch in concentrirten, ist es nicht auflöslich. In Kalihydratlösung ist es etwas auflöslich, doch nicht, wenn es sich vollständig aus einer Flüssigkeit abgeschieden hat. — Das dem Oxydul entsprechende Chlorür wird durch Wasser in metallisches Gold und in Goldchlorid, das sich in demselben auflöst, zersetzt.

Goldoxyd, $\dddot{A}u$.

Das Hydrat des Oxyds, aus einer Auflösung des Chlorids mit kohlensaurem Natron durchs Erhitzen erhalten, ist voluminös, und dem Eisenoxydhydrate ähnlich. Bei erhöhter Temperatur verliert es seinen Sauerstoff und wird in metallisches Gold verwandelt. Durch Wasserstoffgas wird es nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst beim gelinden Erhitzen unter einer Lichtentwicklung reducirt. Frisch gefällt ist das Hydrat in der Kälte in Kalihydratauflösung fast ganz unauflöslich, aber wenn man es längere Zeit damit kocht, so wird viel davon aufgelöst. In zweifach-kohlensaurem Alkali löst es sich nicht auf, auch nicht in Ammoniak, doch färbt es sich durch letzteres Reagens gelblich, und sieht dann wie die Fällung aus, welche aus einer Goldchloridauflösung durch Ammoniak hervorgebracht wird. Auch in den meisten Säuren ist das Goldoxydhydrat selbst frisch gefällt fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst etwas davon auf, was aber durch Verdünnung mit Wasser wieder ausgeschieden wird. Aus der Auflösung des Goldoxyds in Kalihydrat wird durch Schwefelsäure das Hydrat gefällt, und nur sehr wenig durch ein Uebermaafs der Säure aufgelöst. Verdünnte Salpetersäure löst nichts vom Hydrat auf; aus einer Auflösung desselben in Kalihydrat fällt diese Säure das Hydrat, und löst im Uebermaafs hinzugesetzt ebenfalls nur

Spuren davon auf; rauchende Salpetersäure löst äufserst wenig vom Goldoxyde auf, und pflegt durch ihren Gehalt an salpetrichter Säure etwas Oxyd zu reduciren. Phosphorsäure greift ebenfalls das Oxyd nicht, oder fast nicht an; durch Oxalsäure wird es sogleich unter Gasentwicklung zu Oxydul und Metall reducirt. Von allen Sauerstoffsäuren löst Essigsäure am meisten vom Oxyde auf, wenn man das Hydrat desselben lange in Berührung mit derselben in der Kälte lässt; die Auflösung ist stark gelbbraun gefärbt. Lange aufbewahrt, lässt sie viel vom Oxyde, zum Theil im reducirten Zustande fallen. Durchs Kochen erzeugt sich sogleich in ihr ein Niederschlag von Oxyd, aber nicht die ganze Menge desselben wird dadurch gefällt. Aus einer Auflösung des Hydrats in Kalihydratlösung fällt Essigsäure das Hydrat, löst aber, wenn sie im Uebermaafs hinzugefügt wird, ziemlich viel von demselben in der Kälte auf.

Das beste Auflösungsmittel des Oxyds ist Chlorwasserstoffsäure, welche dasselbe schnell und leicht auflöst. Die Auflösung enthält Goldchlorid, von denselben Eigenschaften, wie das, welches in einer gewöhnlichen Auflösung des Goldes in Königswasser enthalten ist. Die Farbe der Chloridauflösung ist gelb. In derselben wird durchs Kochen keine Veränderung hervorgebracht, und kein Oxyd gefällt. Zur Trockniss abgedampft, erhält man aus der Auflösung eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure; bei erhöhter Temperatur entweicht letztere, und das Chlorid verwandelt sich unter Chlorentwicklung in Chlorür, das durch noch stärkeres Erhitzen den Chlorgehalt ganz verliert, und sich in metallisches Gold verwandelt.

Diese Goldchloridauflösung verhält sich in mancher Hinsicht gegen Reagentien etwas anders, als die Auflösung des Goldoxyds in Essigsäure.

Eine Auflösung von Kalihydrat, im Uebermaafs zu der Goldchloridauflösung gesetzt, bewirkt keinen Niederschlag in derselben; nach längerer Zeit färbt sich die Auflösung etwas grünlich, und es setzt sich dann ein unbedeutender schwarzer Niederschlag ab. Dies rührt indessen nur davon her, dass die Auflösung des Kali's eine kleine Menge organischer Materie, namentlich bisweilen organische Säuren, enthält. Der unbedeutende schwarze Niederschlag besteht aus Goldoxydul. Je reiner die Auflösung des Kalihydrats von organischen Materien ist, um so weniger wird Goldoxydul ausgeschieden, und ist das Kali gar nicht in Berührung mit organischen Körpern gekommen, so erfolgt

in der Goldchloridauflösung gar keine Fällung; die Farbe derselben wird durch die Kalilösung aber blasser. — In einer Auflösung von Goldoxyd in Essigsäure wird durch Kalihydrat ein Niederschlag hervorgebracht, der auflöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels ist.

Ammoniak bringt in Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag (Knallgold) hervor.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron bildet in Goldchloridauflösungen in der Kälte keinen Niederschlag, beim Erhitzen scheidet sich aber Goldoxydhydrat als ein voluminöser Niederschlag ab. — In einer Auflösung von Goldoxyd in Essigsäure wird durch die kohlensauren Alkalien eine Fällung bewirkt, von welcher viel in einem Ueberschusse des Fällungsmittels aufgelöst wird.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron bewirkt in der Chloridauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt in der Goldchloridauflösung einen gelben Niederschlag hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt, unter Entwicklung von Kohlensäuregas, in neutralen Goldchloridauflösungen einen gelben Niederschlag, wie reines Ammoniak, hervor.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt in Goldchloridauflösungen eine dunkle, grünlichschwarze Färbung, die durch metallisches Gold entsteht, welches sich nach längerer Zeit in Gestalt von Goldblättchen absetzt. In der Hitze geschieht dies schneller und unter sichtlicher Entwicklung von Kohlensäuregas. Aus einer alkoholischen Auflösung von Goldchlorid wird durch eine alkoholische Auflösung von Oxalsäure kein Gold reducirt.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte in einer Chloridauflösung kein Goldoxyd. In einer essigsauren Goldauflösung wird dadurch in der Kälte etwas, aber nicht alles Goldoxyd niedergeschlagen.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridauflösungen eine smaragdgrüne Färbung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt darin keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid bewirkt in der Goldchloridauflösung keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Goldchloridauflösung sogleich einen schwarzen Niederschlag von Goldoxydul hervor. Setzt man die Chloridauflösung zu einem Uebermaafs der salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung, so erhält man ein Gemenge von Quecksilberchlorür und Goldoxydul.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewirkt in sehr verdünnten Goldchloridauflösungen zuerst eine blaue Färbung, darauf fällt braunes metallisches Gold nieder. In nicht zu sehr verdünnten Goldchloridauflösungen fällt die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag von metallischem Golde.

Eine Auflösung von Zinnchlorür, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, dass die Auflösung klar ist, bringt selbst in der verdünntesten Goldchloridauflösung eine purpurbraunrothe Färbung hervor; in concentrirteren Auflösungen erhält man durch dieses Reagens einen dunkelpurpurrothen, oft fast braunen Niederschlag von einer Doppelverbindung von zinnsaurem Goldoxydul und zinnsaurem Zinnoxydul (Cassischer Purpur), der sich in freier Chlorwasserstoffsäure nicht auflöst. — In einer Auflösung von essigsaurem Goldoxyd wird durch Zinnchlorür ein gelber Niederschlag hervorgebracht.

Eine Auflösung von Jodkalium bewirkt eine schwarze Färbung in Goldchloridauflösungen; es setzt sich ein gelblichgrüner Niederschlag von Goldjodür ab, und die Flüssigkeit enthält freies Jod aufgelöst.

Galläpfelaufguss bringt in der Goldchloridauflösung einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Golde hervor, der besonders nach dem Erhitzen braungelb wird und für metallisches Gold erkannt werden kann.

Schwefelammonium giebt in neutralen Goldchloridauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Schwefelgold, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder vollständig aufgelöst wird.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in neutralen und sauren Goldchloridauflösungen eine schwarze Fällung von Schwefelgold.

Metallisches Zink schlägt das Gold aus seinen Auflösungen metallisch als einen braunen, voluminösen Ueberzug nieder.

Die Goldverbindungen zersetzen sich beim Glühen, und werden dadurch reducirt.

Die neutrale Goldauflösung röthet das Lackmuspapier.

Die Goldauflösungen werden also durch ihr Verhalten gegen Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Oxalsäure und von Zinnchlorür leicht erkannt.

Durch einige organische Substanzen wird aus der Auflösung des Goldchlorids das Gold reducirt. Es sind indessen nur wenige, wie Galläpfelaufguss, welche sogleich die Reduction hervorbringen; die meisten reduciren das Gold erst, nachdem die Auflösung kürzere oder längere Zeit erhitzt worden war, und dann wird in den meisten Fällen nur ein geringer Theil des Goldes in metallischer Form als Gold von gelber Farbe ausgeschieden. Aber alle organischen Substanzen, flüchtige und nicht flüchtige, fast ohne Ausnahme, bewirken, wenn sie in hinlänglicher Menge zugegen sind, eine Abscheidung des Goldes als Goldoxydul, wenn zugleich ein Ueberschuss von Kalihydrat hinzugesetzt wird. Das Goldoxydul wird durch den Zusatz des letzteren meistentheils sogleich, manchmal jedoch erst nach einiger Zeit, als ein tief schwarzer Niederschlag gefällt. Nur in wenigen Fällen ist zur Reduction des Goldes bei Ueberschuss von Kalihydrat ein Erhitzen nothwendig, aber immer entsteht durchs Erhitzen der schwarze Niederschlag schneller. Durch längeres Kochen aber kann sich derselbe zum Theil in metallisches Gold verwandeln.

Der Niederschlag in der Goldchloridauflösung, vermittelst Ammoniak, wird durch die Gegenwart mancher organischer Substanzen verhindert, wie z. B. durch eine Auflösung von arabischem Gummi, und zum Theil auch durch Stärkemehl, aber nicht durch eine Auflösung von Rohr- oder Traubenzucker. Bleibt aber die Auflösung von letzteren Substanzen lange mit dem Niederschlage in Berührung, so wird in demselben das Gold zum Theil reducirt, besonders durch Traubenzucker.

Hat man Goldchlorid in wässerigem Alkohol aufgelöst, und letzteren dann durch Erwärmung verjagt, so wird in der rückstän-

digen wässerigen Auflösung durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid ein gelber Niederschlag hervorgebracht.

XXXVIII. Zinn, Sn.

Das Zinn hat eine weifse, silberähnliche Farbe, ist weich und geschmeidig. Es lässt sich in dünne Platten bringen, knistert beim Biegen mit einem eigenthümlichen Laute, und riecht beim Reiben, vorzüglich beim Reiben mit schweifsigen Fingern, etwas unangenehm. Es schmilzt beinahe so leicht wie Blei. Beim Ausschlusse der Luft ist es nicht flüchtig, oder doch wenigstens erst bei einer aufserordentlich starken Hitze. Durch die Luft wird es bei der gewöhnlichen Temperatur nicht verändert, aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weifsgrauem Zinnoxyd. Wird das Zinn sehr wenig erhitzt, so erhält die Farbe desselben oft einen Stich ins Gelbe. — Das specifische Gewicht des Zinns ist 7,285.

Von Salpetersäure wird das Zinn beim Erhitzen leicht oxydirt; das dadurch gebildete Zinnoxyd wird aber von der überschüssigen Salpetersäure nicht aufgelöst. Die Säure enthält geringe Mengen von erzeugtem Ammoniak. Dieses Verhalten des Zinns gegen Salpetersäure ist höchst charakteristisch; es zeichnet sich dadurch dieses Metall vor allen anderen aus, von denen bisher gehandelt worden ist. Verdünnte Salpetersäure kann indessen bei Vermeidung jeder Erhitzung fein zertheiltes Zinn vollständig auflösen; es bildet sich dann nur Zinnoxydul, so wie auch etwas Ammoniak in der Auflösung. Königswasser greift das Zinn leicht an, besonders heftig das fein zertheilte Zinn. Um indessen eine Auflösung zu erhalten, muss man Erhitzung vermeiden, und das Zinn nach und nach ins Königswasser bringen; die Auflösung enthält gewöhnlich Zinnoxydul und Zinnoxyd, bei einem sehr grofsen Zusatze von Salpetersäure oft nur Zinnoxyd. Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, besonders in der Wärme und bei Anwendung von nicht zu verdünnter Säure, auf, doch wird das Zinn nicht sehr schnell davon aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnchlorür. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das

Zinn, unter Entwicklung von schweflichter Säure und Schwefel, in schwefelsaures Zinnoxyd. Bei überschüssigem Zinn bildet sich schwerlösliches schwefelsaures Zinnoxydul. Von verdünnter Schwefelsäure wird das Zinn in der Wärme, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, äufserst langsam aufgelöst; die Auflösung enthält Zinnoxydul. Leitet man Chlorgas über erhitztes Zinn, so erhält man flüssiges Zinnchlorid. Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird das Zinn durch Digestion unter Wasserstoffgasentwicklung aufgelöst. Erhitzt man Zinn auf Kohle vor dem Löthrohre, so beschlägt die Kohle mit weifsem Oxyd. — Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Zinn unter Wasserstoffgasentwicklung das Wasser und verwandelt sich in Zinnoxyd.

Zinnoxydul, $\dot{S}n$.

Im wasserfreien Zustande ist das Zinnoxydul ein schwarzes oder schwarzbraunes Pulver, welches auch krystallinisch erhalten werden kann. Beim Zutritt der Luft wird es durch glühende Körper entzündet, brennt weiter fort, und verwandelt sich in weifses Zinnoxyd. Das Hydrat des Oxyduls ist weifs und in Säuren leichter auflöslich, als das beim Ausschluss der Luft geglühte Oxydul. Die Salze des Zinnoxyduls sind farblos, sie oxydiren sich sehr leicht in Auflösungen durch den Zutritt der Luft. Das dem Oxydul entsprechende Zinnchlorür löst sich ohne Zersetzung und klar in Wasser nur dann auf, wenn es frisch bereitet worden, und das Wasser luftfrei ist. Das vor längerer Zeit bereitete, und das im Handel vorkommende Salz bildet mit Wasser und selbst auch mit Alkohol immer eine mehr oder weniger milchichte Flüssigkeit; es hat sich etwas oxydirt, und das Wasser scheidet bei der Auflösung eine Verbindung ab, die Zinnoxyd enthält. Ein Zusatz von Chlorwasserstoffsäure macht die milchichte Flüssigkeit klar. Aber wenn das Chlorür zu alt geworden ist, löst auch selbst verdünnte Chlorwasserstoffsäure es nicht ganz klar auf, wenigstens nicht in der Kälte.

Die Auflösung des Zinnchlorürs, wie auch die der Zinnoxydulsalze, ziehen Sauerstoff aus der Luft an, und wirken stark reducirend auf oxydirte Körper.

Die Auflösungen des Zinnoxyduls in Säuren, namentlich die des schwefelsauren Zinnoxyduls, verhalten sich gegen Reagentien wie die Auflösung des Zinnchlorürs in Wasser.

Eine Auflösung von Kali verursacht in ihnen einen weifsen

Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschuss des Kali's auflöslich ist. Erhitzt man die Auflösung, wenn sie concentrirt ist, bis zum Kochen, so scheidet sich aus derselben wasserfreies Zinnoxydul von schwarzer oder schwarzbrauner Farbe ab, das oft ein ganz krystallinisches Ansehen hat. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so ist die Menge des sich ausscheidenden wasserfreien Oxyduls nur unbedeutend; wird sie aber durch Abdampfen concentrirt, so sondert sich eine bedeutende Menge desselben ab.

Ammoniak bewirkt einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschuss des Ammoniaks unlöslich ist. Wird der weifse Niederschlag mit Ammoniak längere Zeit gekocht, während das verdampfte Ammoniak erneuert wird, so wird er schwarz und in wasserfreies Oxydul verwandelt.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali oder Natron giebt unter Brausen in Zinnchlorür und in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Durchs Kochen wird derselbe in wasserfreies schwarzes Zinnoxydul verwandelt. Mengt man krystallisirtes Zinnchlorür mit krystallisirtem kohlensauren Natron, und erwärmt das Gemenge, so verwandelt sich sehr bald das unter Brausen sich abscheidende Zinnoxydulhydrat in schwarzbraunes wasserfreies Oxydul.

Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali und Natron geben unter starkem Brausen einen weifsen Niederschlag, der auch durch längeres Kochen nicht schwarz oder braun wird.

Eine Auflösung von Cyankalium giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafs von Cyankalium unauflöslich ist. Durch Schwefelammonium wird der Niederschlag sogleich braun.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bildet in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron verursacht in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxydul. Beim Kochen mit überschüssigem phosphorsauren Natron bleibt er weifs. In Kalihydratauflösung ist der Niederschlag löslich, und durchs Kochen wird ein schwarzer Niederschlag ausgeschieden.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen Niederschlag von oxalsaurem Zinnoxydul hervor. In Kalihydratauflösung ist er löslich, und durchs Kochen mit ihr scheidet sich schwarzes Zinnoxydul aus.

Kohlensaure Baryterde fällt schon in der Kälte aus einer Auflösung von Zinnchlorür und von schwefelsaurem Zinnoxydul den ganzen Gehalt des Zinnoxyduls.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in Zinnoxydulauflösungen einen weifsen, gelatinösen Niederschlag von Zinneisencyanür. Hat derselbe einen Stich in's Röthliche, so war etwas Kupfer in der Auflösung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen weifsen Niederschlag von Zinneisencyanid, der in freier Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist

Galläpfelaufguss bringt in der milchichten oder in der mit nur wenig Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung des Zinnchlorürs einen starken, hellgelblichen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bewirkt in neutralen Zinnoxydulauflösungen einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels eigentlich ganz unauflöslich sein würde, wenn dasselbe vollkommen frei von überschüssigem Schwefel, und daher ganz farblos wäre. In dem gewöhnlichen Schwefelammonium aber löst sich das gefällte Schwefelzinn gewöhnlich auf; jedoch gehört zur Auflösung des Niederschlages ein sehr grofser Ueberschuss des Fällungsmittels, aber um so weniger von demselben, je gelber die Farbe desselben, und je gröfser also der Ueberschuss von Schwefel darin ist. Man befördert bei gröfseren Mengen die Auflösung sehr, wenn man etwas Schwefelpulver hinzufügt und erhitzt. — Aus der Auflösung fällt überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid, gewöhnlich gemengt mit freiem Schwefel.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in neutralen und sauren Zinnoxydulauflösungen einen dunkelbraunen Niederschlag von Zinnsulfür hervor.

Metallisches Zink schlägt das Zinn aus den Zinnoxydulauflösungen metallisch als weifsgraue Blättchen nieder.

Eine Auflösung von Jodkalium erzeugt in Zinnchlorürauflösungen einen weifsgelblichen Niederschlag von Zinnjodür

In einem Ueberschusse von Jodkalium ist derselbe nicht löslich, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure und in Kalihydratauflösung. Wird frisch bereitetes Zinnchlorür mit einer Jodkaliumauflösung übergossen und das Ganze abgedampft, so färbt sich die eingedickte Masse nicht. Enthält indessen das Zinnchlorür Zinnoxyd, so bildet sich bei einer gewissen Concentration rothes Zinnjodid, das aber durch hinzugefügtes Wasser zersetzt wird, und sich in weifses Zinnoxyd verwandelt, während Jodwasserstoffsäure aufgelöst wird. Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul giebt mit Jodkalium keine Fällung; beim Erhitzen entsteht aber ein gelblich weifser Niederschlag; beim Abdampfen an der Luft bildet sich bei einer gewissen Concentratien rothes Zinnjodid.

Das Verhalten einer Goldchloridauflösung gegen Zinnchlorür ist S. 237. erörtert worden. Auch die Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul erzeugt mit Goldchloridauflösung denselben purpurbraunen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in der Auflösung des schwefelsauren Zinnoxyduls zuerst einen weifslichen Niederschlag, der aber bald schwarz oder braunschwarz wird. Beim Kochen behält er diese Farbe. Durch Erhitzung mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt er sich in metallisches Silber. — Die Einwirkung des salpetersauren Silberoxyds auf Zinnchlorür ist schon S. 172. angegeben worden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt in der Auflösung des schwefelsauren Zinnoxyduls einen braunschwarzen Niederschlag, der aber beim Kochen grauschwarz wird, und sich dann leicht absetzt. Durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt er sich in metallisches Quecksilber. — Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bewirkt in den Zinnchlorür- und Zinnoxydulauflösungen zuerst eine weifse Fällung von Quecksilberchlorür; wird von den Zinnauflösungen mehr hinzugefügt, und erhitzt, so wird die weifse Fällung grauschwarz, und durch Erhitzung mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt sie sich in metallisches Quecksilber.

Die Zinnoxydulsalze werden durchs Glühen beim Zutritte der Luft zersetzt; die Auflösungen derselben röthen das Lackmuspapier.

Die im Wasser unlöslichen Salze des Zinnoxyduls lösen sich fast alle, wenigstens, wenn sie nicht vorher geglüht worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf. In diesen Auflösungen überzeugt man sich von der Gegenwart des Zinnoxyduls entweder

durch Schwefelwasserstoffwasser, oder durch eine Goldauflösung.

Durch das Löthrohr kann man in den Zinnoxydulsalzen das Zinn reduciren, wenn man sie mit Soda mengt, und in der inneren Flamme auf Kohle erhitzt. Es ist gut, einen kleinen Zusatz von Borax zur Soda zu setzen, weil dadurch in ungleich kürzerer Zeit die Reduction bewirkt wird. Das reducirte Zinnkorn kann dadurch erkannt werden, dass es sich durch den Hammer ausplatten lässt, und, wenn es zu einer grünen Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, dieselbe in der äufseren Flamme durch das entstandene Kupferoxydul undurchsichtig braunroth färbt. — Mit Borax und Phosphorsalz werden durch Zinnoxyd klare farblose Gläser erhalten, sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme, die auch nicht unklar geflattert werden können. Es werden jedoch die Oxyde des Zinns schwer und nur langsam in diesen Flüssen aufgelöst. — Wird Schwefelzinn auf Kohle in der Oxydationsflamme behandelt, so bedeckt sich die Kohle mit einem weifsen Beschlage von Zinnoxyd, das sich besonders dadurch von dem Anfluge anderer flüchtiger Metalle unterscheidet, dass es die Kohle schon in der unmittelbaren Nähe der Probe beschlägt und weder durch die innere, noch durch die äufsere Flamme fortgetrieben werden kann.

Die Zinnoxydulauflösungen können also vorzüglich leicht durch ihr Verhalten gegen Goldauflösung erkannt werden (s. S. 237).

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Substanzen kann bisweilen die Fällung des Zinnoxyduls durch Alkalien verhindern. — Wird zu der Auflösung des Zinnchlorürs Weinsteinsäure gesetzt, so bringen Ammoniak und Auflösungen von kohlensaurem Natron ähnliche Fällungen hervor, wie in den Zinnchlorürauflösungen bei Abwesenheit von Weinsteinsäure. Auch eine Auflösung von Kalihydrat erzeugt einen starken weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels vollkommen auflöslich ist. Wird eine solche Auflösung anhaltend gekocht, so scheidet sich aus ihr Zinn metallisch als schwarzes Pulver aus, das durch Drücken zusammengeballt werden kann, und metallischen Glanz annimmt, wenn man es mit einem harten Körper drückt.

Zinnsesquioxydul, $\dddot{\overline{\mathrm{Sn}}}$.

Als Hydrat, durch Zersetzung von Eisenoxydhydrat vermittelst einer Zinnchlorürauflösung erhalten, ist dasselbe weifs, aber gewöhnlich durch eingemengtes Eisenoxyd gelblich gefärbt; es ist von sehr schleimiger Beschaffenheit und lässt sich schwer filtriren. Wasserfrei, ist es gerieben ein graubraunes Pulver. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verwandelt es sich in Zinnoxyd. Feucht wird es von Ammoniak aufgelöst, was beim Oxydul nicht der Fall is. Es löst sich schwer in verdünnter, leichter in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Die Auflösung fällt, wie die Auflösung des Oxyduls, aus einer Goldchloridauflösung Cassischen Purpur, wodurch sich die Auflösung des Sesquioxyduls von der des Oxyds unterscheidet (Fuchs).

Zinnoxyd, Zinnsäure, $\ddot{\mathrm{Sn}}$.

Im geglühten Zustande hat das Zinnoxyd eine weifse oder weifsgelbliche Farbe. Es ist unlöslich oder fast unlöslich in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure; durch langes Kochen mit dieser Säure werden nur geringe Spuren des geglühten Oxyds aufgelöst. Auch selbst der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure widersteht das geglühte Zinnoxyd hartnäckig; durch sehr langes Kochen und Digeriren löst sich nur eine geringe Menge davon auf. Auch durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali kann das geglühte Zinnoxyd nicht auflöslich gemacht werden. Es löst sich nicht einmal während des Schmelzens im Kalisalze auf, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält dies kein Zinnoxyd. Wird aber das geglühte Zinnoxyd mit einer bedeutenden Menge von Chlorammonium gemengt, und das Gemenge geglüht, so kann das Zinnoxyd vollständig verflüchtigt werden. — Das in der Natur vorkommende Zinnoxyd (Zinnstein) verhält sich dem geglühten Zinnoxyd ähnlich; es ist durch unwesentliche Beimengungen bräunlich gefärbt.

Das dem Zinnoxyd entsprechende Chlorid ist eine flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser giebt es ein festes krystallisirtes Hydrat, mit mehr Wasser löst sich dasselbe vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Von derselben Zusammensetzung, wie dies Hydrat, ist das, welches man erhält, wenn eine Auflösung des Chlorürs mit Chlorgas behandelt, und zum Krystallisiren gebracht wird Die Auflösung dieser Krystalle in Wasser verhält sich vollkommen gleich der Auf-

lösung des flüchtigen Chlorids. Diese Auflösungen röthen das Lackmuspapier. Werden sie einige Zeit gekocht, so entsteht in ihnen ein dicker voluminöser Niederschlag von Zinnoxydhydrat. Das Oxyd wird durchs Kochen vollständig gefällt, wenn die Auflösung mit der gehörigen Menge Wasser verdünnt gewesen ist. Dieses Oxyd, welches Berzelius Zinnoxyd *a* nennt, und das in den Auflösungen des Chlorids enthalten ist, verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bringen in den Zinnchloridauflösungen keine Niederschläge hervor, auch wenn man die Auflösungen lange damit stehen lässt. Nur wenn die Chloridauflösung mit einer ganz aufserordentlich grofsen Menge von Wasser verdünnt worden ist, so erzeugt in derselben Schwefelsäure, nicht aber Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, einen Niederschlag. Man kann durch eine ganz aufserordentlich grofse Menge von Wasser aus der Chloridauflösung, die mit Schwefelsäure versetzt worden ist, alles Zinnoxyd fällen. Der Niederschlag ist schwefelsaures Zinnoxyd, aus welchem man die Schwefelsäure durch vieles Wasser auswaschen kann. Mit Phosphorsäure zeigen die Auflösungen anfangs keine Veränderungen, doch nach mehreren Tagen erstarren sie damit zu einer farblosen Gallerte. Nur mit einer Auflösung von arsenichter Säure in Wasser entsteht, aber erst nach langer Zeit, ein Niederschlag.

Eine Auflösung von Kalihydrat erzeugt, in geringer Menge zu den Zinnchloridauflösungen gesetzt, einen Niederschlag, der aber beim Umschütteln verschwindet, wenn die Flüssigkeit noch gegen Lackmuspapier sauer reagirt. Mehr hinzugefügte Kalilösung, so dass dadurch die Flüssigkeit alkalisch reagirt, bringt eine voluminöse Fällung von Zinnoxydhydrat hervor, die in noch mehr hinzugefügter Kalilösung leicht und vollständig sich auflöst. Fügt man indessen zu dieser Auflösung eine noch gröfsere Menge Kalilösung hinzu, so entsteht von Neuem ein Niederschlag, weil das entstandene zinnsaure Kali in concentrirter Kalilösung schwer löslich ist. Durch hinzugefügtes Wasser verschwindet indessen dieser Niederschlag vollkommen.

Ammoniak bewirkt in den Auflösungen des Zinnchlorids einen voluminösen Niederschlag von Zinnoxydhydrat, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht ganz unauflöslich ist. Filtrirt man diese Fällung, so löst sich bei langem Auswaschen, besonders mit Wasser, das etwas freies Ammoniak

enthält, viel von dem gefällten Oxyde auf, schlägt sich aber in der filtrirten chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit wieder nieder. In einer Auflösung von Chlorammonium ist der Niederschlag unlöslich. — Diese Fällung ist, wie die durch Kalilösung entstandene, leicht in Säuren, namentlich in verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, löslich. Aus allen diesen Auflösungen, auch aus der salpetersauren, wird durchs Kochen, wie aus der Auflösung des Zinnchlorids, Zinnoxydhydrat gefällt. Es geschieht dies um so vollständiger, je mehr die Auflösung mit Wasser verdünnt, und je weniger Säure zur Auflösung angewandt worden war. Das gefällte Oxyd hat die Eigenschaften des Oxyds *a*.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali bringt in der Zinnchloridauflösung unter Brausen einen voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig in einem Uebermaafse des Fällungsmittels auflöst. In dieser Auflösung werden durch verdünnte Säuren Fällungen von Zinnoxydhydrat erzeugt, die sich aber durch eine gröfsere Menge der hinzugesetzten Säuren wieder vollständig auflösen.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron giebt unter Brausen einen starken Niederschlag in der Chloridauflösung, der sich indessen in dem reichlicher hinzugefügten Fällungsmittel nicht vollständig auflöst. Die trübe Flüssigkeit wird indessen durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure vollständig klar.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali erzeugt unter starkem Brausen einen voluminösen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöslich ist.

Eine Auflösung von Cyankalium giebt in der Chloridauflösung einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafse von Cyankalium nicht löslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt sogleich einen starken voluminösen Niederschlag. Eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron bewirkt zwar sogleich keine Fällung, nach einiger Zeit indessen erstarrt das Ganze zu einer Gallerte.

Auflösungen von zweifach-oxalsaurem Kali oder von Oxalsäure bewirken in der Chloridauflösung keine Fällung.

Kohlensaure Baryterde und Kalkerde fällen aus der Chloridverbindung unter Brausen schon in der Kälte die ganze Menge des Zinnoxyds.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in der Chloridauflösung einen starken Niederschlag, der zu einer dicken, steifen Gallerte erstarrt, welche in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt keine Fällung hervor.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt einen starken weifsen Niederschlag, der, wenn die Silberoxydauflösung im Ueberschusse zugesetzt worden war, in Ammoniak vollständig auflöslich ist. Bei einem Ueberschusse der Zinnchloridauflösung scheidet sich durch Ammoniak Zinnoxydhydrat aus.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt eine weifse Fällung, die durch Hinzufügung von Ammoniak schwarz wird.

Goldchlöridauflösung bewirkt in der Chloridauflösung keine Fällung.

Galläpfelaufguss erzeugt in den Chloridauflösungen keinen Niederschlag, auch nicht, wenn noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt keine Fällung hervor.

Schwefelammonium bewirkt in der Zinnchloridauflösung einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid, der in einem Ueberschusse des hinzugefügten Fällungsmittels, so wie auch in Auflösungen von Kalihydrat, von Ammoniak und von kohlensauren Alkalien auflöslich ist. Aus den alkalischen Auflösungen setzt sich Zinnoxydhydrat ab.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas erzeugt in der Chloridauflösung sogleich keine Fällung; nach kurzer Zeit aber erfolgt ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid. In verdünnter Chloridauflösung entsteht der Niederschlag schneller, wenn dieselbe mit dem Schwefelwasserstoffwasser erwärmt oder gekocht wird. Er hat hinsichtlich der Farbe einige, wiewohl nur entfernte Aehnlichkeit mit dem Niederschlage, der durch Schwefelwasserstoff in Auflösungen der arsenichten Säure entsteht. Auch wie dieser löst er sich in Kalihydrat, Ammoniak und in kohlensauren Alkalien auf. Er

unterscheidet sich aber dadurch von dem Niederschlage des Schwefelarseniks, dass er sich nicht, wie dieser, beim Erhitzen vollständig verflüchtigt, sondern durch hinlängliches Glühen beim Zutritt der Luft sich in Zinnoxyd verwandelt.

Durch metallisches Zink wird von der Zinnchloridauflösung unter Wasserstoffgasentwicklung zuerst etwas metallisches Zinn, sodann aber ein weifser gelatinöser Niederschlag von Zinnoxydhydrat gefällt.

Wird das Zinnoxyd durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhalten, so ist es in einem Ueberschusse der Säure und im hinzugefügten Wasser ganz unlöslich. Auch wenn das Oxyd nach Abwaschen der Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, löst es sich in dieser nicht auf. Erhitzt man aber das Oxyd mit der Säure, und fügt darauf Wasser hinzu, so entsteht sogleich eine klare Auflösung. Diese chlorwasserstoffsaure Auflösung des durch Salpetersäure entstandenen Zinnoxyds, welches Berzelius *b* Zinnoxyd, und Fremy Metazinnsäure nennt, verhält sich gegen viele Reagentien ganz anders, als die des flüchtigen Zinnchlorids und des Zinnchloridhydrats im Wasser.

Aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung des *b* Oxyds wird, wenn dieselbe mit einer gehörigen Menge Wasser verdünnt worden ist, durchs Kochen Zinnoxydhydrat ausgeschieden. Die Fällung hat ganz dasselbe Ansehen, und ist eben so voluminös, wie das durchs Kochen aus einer Zinnchloridauflösung ausgeschiedene *a* Oxyd, aber ungeachtet dieser Aehnlichkeit des Aeufseren verhält es sich wie das Oxyd *b*. Je weniger die Auflösung freie Chlorwasserstoffsäure enthielt, und je verdünnter sie war, desto früher erfolgt die Ausscheidung des Oxyds durchs Kochen. Es scheint, dass unter gleichen Umständen das Oxyd *b* früher durch Kochen gefällt wird, als das Oxyd *a*.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* einen starken Niederschlag hervor, und die ganze Menge des Zinnoxyds wird gefällt. Der Niederschlag ist eine Doppelsäure von Schwefelsäure und Zinnoxyd. Wird derselbe mit Wasser, besonders mit warmem gewaschen, so kann aus demselben leicht und vollständig die Schwefelsäure ausgezogen werden. Wird das ausgewaschene Zinnoxyd mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugesetzt, so bringt verdünnte Schwefelsäure von Neuem in der Auflösung einen Niederschlag hervor. — Wird der durchs Kochen aus der

chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* gefällte Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, so giebt auch diese Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag. Behandelt man indessen auf gleiche Weise das durchs Kochen aus einer Zinnchloridauflösung gefällte Oxyd, das dem durchs Kochen gefällten Oxyde *b* dem Aeufseren nach vollkommen ähnlich ist, so erhält man in der Auflösung desselben durch verdünnte Schwefelsäure keine Fällung. — Wird das schwefelsaure Zinnoxyd *b* mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und dann Wasser hinzugefügt, so erfolgt eine vollkommene Lösung, aus welcher sich indessen nach einiger Zeit von selbst ein Niederschlag von schwefelsaurem Zinnoxyd absetzt. Auch mit Salpetersäure auf dieselbe Weise behandelt, löst es sich in hinzugesetztem Wasser auf; aber auch aus dieser Lösung erfolgt nach einiger Zeit ein starker Niederschlag. — Das verschiedene Verhalten der beiden Oxyde des Zinns *a* und *b* gegen Schwefelsäure unterscheidet beide vorzüglich von einander.

Wenn die Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure keine überschüssige Säure enthält, so wird in ihr durch Chlorwasserstoffsäure ein starker Niederschlag erzeugt, aber es wird nicht die ganze Menge des Zinnoxyds gefällt. Giefst man vom Niederschlage die Säure ab, so löst er sich leicht in hinzugesetztem Wasser auf. Enthält indessen die Auflösung schon überschüssige Säure, wie dies immer der Fall ist, wenn man das durch Salpetersäure und metallisches Zinn erhaltene Oxyd mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so erhält man durch Chlorwasserstoffsäure keine Fällung.

Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des *b* Oxyds giebt ebenfalls, aber nur, wenn sie keine freie Säure enthält, einen wiewohl geringen Niederschlag durch Zusatz von Salpetersäure. Durch hinzugesetztes Wasser löst er sich wieder auf, — Hat man aber aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung das Oxyd *b* durch Kochen oder durch Ammoniak gefällt, so ist das Oxyd auch im feuchten frisch gefällten Zustande in Salpetersäure nicht löslich, während die durchs Kochen oder durch Ammoniak entstandenen Niederschläge des Oxyds *a* in Salpetersäure löslich sind.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* einen Niederschlag hervor, der in mehr hinzugefügter Kalilösung auflöslich ist. Eben so löst sich das, unmittelbar durch metallisches Zinn vermittelst Salpetersäure erhaltene Oxyd *b* in Kalilösung vollkommen auf. Die

Auflösung ist gewöhnlich trübe oder opalisirend, wird aber durch längeres Stehen klarer. Noch mehr hinzugesetzte Kalilösung bringt eine Trübung hervor, die durch Wasser wieder verschwindet. Die etwas concentrirte Auflösung trübt sich nicht beim Erhitzen, gerinnt aber nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Durchs Erwärmen wird dieselbe flüssig, bildet sich aber nach dem Erkalten wieder. Im luftleeren Raume abgedampft, verwandelt sich die Auflösung zu einer Gallerte, die zu einer durchsichtigen, dem arabischen Gummi ähnlichen Masse austrocknet, welche sich im Wasser vollkommen wieder auflöst. — Setzt man zu der Auflösung des zinnsauren Kali's Alkohol, so scheidet sich dasselbe aus, und kann vom überschüssigen Kali dadurch getrennt werden. Der ausgeschiedene Niederschlag ist in Wasser vollkommen löslich. — Die Auflösung giebt mit Chlornatriumauflösung einen starken Niederschlag, und das Zinnoxyd wird dadurch gänzlich gefällt. Eben so verhalten sich Auflösungen von Chlorkalium, Chlorammonium und von schwefelsaurem Kali. Werden aber die entstandenen Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich darin auf. Durch Chlorwasserstoffsäure entsteht in der Auflösung ein starker Niederschlag, der aber beim Erhitzen und nachherigen Zusetzen von Wasser sich auflöst. In dieser Auflösung entsteht durch verdünnte Schwefelsäure sogleich ein Niederschlag. Es ist indessen zu bemerken, dass unter gewissen Umständen Schwefelsäure aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des zinnsauren Kali's, in welchem das Oxyd *b* enthalten ist, keinen Niederschlag hervorbringen kann.

Ammoniak bewirkt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Zinnoxyds *b* einen ähnlichen Niederschlag, wie in der des Oxyds *a*, und in der des Zinnchlorids. Er unterscheidet sich aber wesentlich von diesem dadurch, dass er, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, sich nur durch hinzugesetztes Wasser auflöst, und dass in dieser Auflösung durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron geben voluminöse Niederschläge, die im reichlicher hinzugefügten Fällungsmittel nicht auflöslich sind. Werden die Fällungen aber auf dem Filtrum ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf, und das Waschwasser trübt die durchfiltrirte Flüssigkeit.

Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali und

Natron bringen ebenfalls Niederschläge hervor, die im Uebermaafse der Fällungsmittel nicht auflöslich sind.

Eine Auflösung von Cyankalium giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafs von Cyankalium nicht löslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt sogleich einen starken voluminösen Niederschlag. Eben so auch eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron.

Kohlensaure Baryterde fällt aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung schon in der Kälte die ganze Menge des Zinnoxyds.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt einen starken weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bringt einen weifslich gelben Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt einen starken weifsen Niederschlag, der, wenn auch die Silberoxydauflösung im Ueberschusse hinzugesetzt worden war, nicht vollständig in Ammoniak auflöslich ist, sondern Zinnoxyd *b* ungelöst zurücklässt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich diese Modification des Zinnoxyds wesentlich von der des Zinnoxyds *a*.

Gegen eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul verhält sich die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b*, wie die des Oxyds *a*.

Goldchloridauflösung bewirkt keine Fällung.

Galläpfelaufguss erzeugt in der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b* zwar nicht sogleich, wohl aber nach einigen Stunden, einen gelblich weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Jodkalium bringt keine Fällung hervor.

Gegen Schwefelammonium und gegen Schwefelwasserstoff verhält sich die Auflösung des Oxyds *b* wie die des Oxyds *a*.

Metallisches Zink fällt unter Wasserstoffgasentwicklung einen weifsen gelatinösen Niederschlag von Zinnoxyd.

Wird geglühtes Zinnoxyd mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so erhält man aus der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von zinn-

saurem Kali. Das Zinnoxyd in denselben ist von der Modification *a*. Getrennt von der Mutterlauge ziehen sie an der Luft leicht Kohlensäure an, und lösen sich dann nicht mehr klar in Wasser auf. Gegen die Luft geschützt, und unter der Mutterlauge aufbewahrt, lösen sie sich aber vollständig in Wasser auf. In Alkohol sind sie leicht und vollständig auflöslich. Die wässrige Auflösung wird durch mehr hinzugefügte Kalilösung nicht getrübt. Eben so giebt dieselbe keine Niederschläge mit Auflösungen von Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali. Eine Auflösung von Chlorammonium trübt anfangs die Auflösung nicht, nach einiger Zeit entsteht aber ein starker Niederschlag. Mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure im Ueberschusse versetzt, bleibt die Auflösung vollkommen klar.

Schmelzt man geglühtes Zinnoxyd mit kohlensaurem Kali oder Natron, so wird Kohlensäure ausgetrieben, aber die geschmolzene Masse wird nicht vollständig von Wasser aufgelöst. In dem im Wasser aufgelösten zinnsauren Alkali ist das Zinnoxyd von der Modification *a*, und wird die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so wird in der Auflösung durch Schwefelsäure keine Fällung hervorgebracht. Die wässrige Auflösung trübt sich von selbst, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, sie zieht Kohlensäure an, und nach mehreren Tagen ist alles Zinnoxyd aus ihr ausgeschieden. — Die im Wasser ungelöste Masse, die den gröfsten Theil des angewandten Zinnoxyds ausmacht, läuft beim Auswaschen mit Wasser, wenn das kohlensaure Alkali fast fortgenommen ist, ganz milchicht durchs Filtrum, ist deshalb gar nicht zu filtriren, und nur in geringer Menge in Chlorwasserstoffsäure, in concentrirter Schwefelsäure aber selbst nicht durchs Erhitzen löslich; das Wenige, was sich aber auflöst, ist von der Modification *a*, und wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt. Auch durch Digestion mit Schwefelammonium wird es nicht aufgelöst, wohl aber, nachdem es mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist, durch lange Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelzinn verwandelt. Es enthält kein Alkali, und ist in seinen Eigenschaften dem geglühten Zinnoxyde ähnlich.

Das Oxyd *a* kann in seinen Auflösungen in das Oxyd *b* umgewandelt werden; die unmittelbare Verwandlung aber des Oxyds *b* in das Oxyd *a* in Auflösungen ist noch nicht bewirkt worden.

Lässt man eine Auflosung des flüchtigen Chlorids oder des Zinnchloridhydrats in Wasser mehrere Jahre stehen, so ist das Oxyd *a* vollständig in das Oxyd *b* übergegangen, ohne dass die Flüssigkeit sich im Aeufseren verändert hat. Die Auflösung enthält dann das Oxyd *b* in der geringsten Menge von Chlorwasserstoffsäure gelöst, wie sie sonst nicht darzustellen ist, wenn man das aus metallischem Zinn vermittelst Salpetersäure erhaltene Oxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese letztere Auflösung giebt daher mit Chlorwasserstoffsäure keine Fällung, wohl aber die erstere (S. 250). — Im Uebrigen verhält sich jene Auflösung vollkommen wie eine durch Auflösung des Oxyds *b* in Chlorwasserstoffsäure bereitete, namentlich gegen Schwefelsäure, durch welche ein starker Niederschlag hervorgebracht wird.

Diese Verwandlung kann indessen auch in sehr kurzer Zeit bewirkt werden. Erhitzt man eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Zinnchloridhydrates bis zum Kochen, so wird das Oxyd gefällt. Dies gefällte Oxyd ist noch das Oxyd *a*, denn es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf, und giebt eine Auflösung, welche durch Schwefelsäure nicht getrübt wird. Wenn man aber zu der Auflösung des Chlorids eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, so verhindert man die Ausfällung des Oxyds durch Kochen. Man muss unter Erneuerung des verdampften Wassers, während man von Zeit zu Zeit sehr kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, einige Stunden oder so lange kochen, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Schwefelsäure gefällt wird. Alsdann enthält die Auflösung das Oxyd *b*.

Wird das Oxyd *a*, wenn man dasselbe aus den Auflösungen des Chlorids durch Ammoniak gefällt hat, an der Luft getrocknet, so hat es noch alle seine Eigenschaften behalten. Es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung giebt mit Schwefelsäure keine Fällung. Auch bis 50° C. erhitzt, verliert es zwar Wasser, aber noch nichts von seinen Eigenschaften. Bis 80° C. erhitzt, wird es schwerlöslicher in Chlorwasserstoffsäure; ein Theil bleibt ungelöst, aber das Aufgelöste hat noch die meisten Eigenschaften des Oxyds *a*. Wenn es bis 130° C. erhitzt wird, so verliert es ferner kein Wasser mehr, aber ein Theil löst sich immer noch in Chlorwasserstoffsäure auf, was auch noch geschieht, wenn das Oxyd geglüht ist. Je stärker es jedoch geglüht wird, desto weniger löst sich in Chlorwasserstoffsäure auf.

Wenn krystallisirtes Zinnchlorür viele Jahre hindurch beim

Zutritt der Luft aufbewahrt wird, so verwandelt es sich endlich vollkommen in eine Verbindung von Zinnchlorid mit Zinnoxyd. Das Zinn ist in der Verbindung als Zinnoxyd *a* enthalten. Löst man daher das Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, so giebt die Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag, keine Fällung indessen mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Zinnoxydsalze, in denen das Oxyd Base ist, und die im Wasser unlöslich sind, wie z. B. das schwefelsaure Zinnoxyd *b*, werden durchs Glühen zerstört, wenn die mit ihnen verbundene Säure flüchtig ist. Es bleibt Zinnoxyd zurück, wenn das Glühen hinreichend lauge gewährt hat. Man befördert die Verflüchtigung der Säure, wenn vor dem Glühen ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel gelegt wird. Wenn man ein unlösliches Zinnoxydsalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst hat, so erkennt man die Gegenwart des Zinnoxyds am besten an dem gelben Niederschlage, der in der Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser entsteht und der in Schwefelammonium auflöslich ist. Wenn eine Zinnoxydverbindung geglüht und dadurch in Chlorwasserstoffsäure unlöslich geworden ist, so schmelzt man sie, nachdem man sie fein zerrieben hat, im Silbertiegel mit Kalihydrat. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Dies geht natürlich nur an, wenn mit dem Zinnoxyde eine Säure verbunden ist, die durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird. Leichter ist es indessen, in den unlöslichen Zinnoxydverbindungen die Gegenwart des Zinnoxyds durchs Löthrohr zu finden.

In den Zinnoxydsalzen, in denen das Zinnoxyd Säure ist, kann die Gegenwart desselben oft am besten auf die Weise erkannt werden, dass die Verbindung im fein geriebenen Zustande mit drei Theilen kohlensaurem Natron und drei Theilen Schwefel in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zusammengeschmolzen wird. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt. Dasselbe löst das Zinn als Schwefelsalz auf; aus der filtrirten Auflösung kann durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelbes Schwefelzinn gefällt werden, das durch Rösten sich in Zinnoxyd verwandelt. Geben die Basen, mit denen das Zinnoxyd verbunden war, Schwefelmetalle, die in einer Auflösung von Schwefelnatrium nicht löslich sind, so bleiben sie nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser ungelöst zurück.

Vor dem Löthrohre kann das Zinnoxyd zwar ohne Zusatz auf Kohle im Réductionsfeuer zu metallischem Zinne reducirt werden, doch gehört dazu ein langes und anhaltendes Blasen. Die Reduction gelingt weit leichter, wie bei den Zinnoxydulverbindungen, durch Soda bei einem Zusatze von Borax (S. 244). Das Zinnoxyd wird mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet und erhitzt, blaugrün gefärbt. Das dem Oxyde entsprechende Schwefelzinn verhält sich, wie S. 244 angegeben wurde.

Die Zinnoxydauflösungen können also leicht durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und gegen Schwefelammonium erkannt werden.

Die beiden Modificationen *a* und *b* unterscheiden sich in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung am besten dadurch, dass die Auflösung des Oxyds *a* weder durch verdünnte Schwefelsäure gefällt wird, noch mit salpetersaurer Silberoxydauflösung und Ammoniak im Uebermaafse versetzt, Zinnoxyd ungelöst hinterlässt, noch auch mit Galläpfelaufguss einen Niederschlag giebt. Auch durch Weinsteinsäure und Ammoniak können, wie dies sogleich weiter unten gezeigt werden wird, beide Modificationen von einander unterschieden werden.

Die Gegenwart nicht flüchtiger organischer Substanzen ist auf die Erkennung des Zinnoxyds durch Reagentien von Einfluss. Aus einer Auflösung von Zinnchlorid und von Zinnchloridhydrat, zu welcher man Weinsteinsäure gesetzt hat, fällt Ammoniak kein Zinnoxyd; die Flüssigkeit bleibt bei der Uebersättigung mit Ammoniak vollkommen klar. Dahingegen wird aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*, zu welcher Weinsteinsäure gesetzt worden ist, durch Ammoniak die ganze Menge des Zinnoxyds gefällt. Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron trüben zuerst die mit Weinsteinsäure versetzten Auflösungen des Zinnchlorids und des Zinnchloridhydrates nicht, nach einiger Zeit aber entsteht in einer solchen Auflösung durch kohlensaures Natron ein starker Niederschlag.

Aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds *b*, zu welcher man Weinsteinsäure gesetzt hat, wird durch Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron das Zinnoxyd gefällt. Auch durch verdünnte Schwefelsäure erfolgt in einer sol-

chen Auflösung ein Niederschlag, wie bei Abwesenheit von Weinsteinsäure.

Die Fällbarkeit des Oxyds *b* durch Ammoniak bei Anwesenheit von Weinsteinsäure ist ein gutes Mittel, es vom Oxyd *a* zu unterscheiden. Es ist jedoch zu bemerken, dass manche chlorwasserstoffsauren Auflösungen des Zinnoxyds, welche mit Schwefelsäure keinen Niederschlag geben, doch eine Fällung hervorbringen, wenn Weinsteinsäure und ein Uebermaafs von Ammoniak ihnen zugesetzt wird.

Verbindungen von Zinnoxydul mit Zinnoxyd, welche aber keine Aehnlichkeit mit dem Zinnsesquioxydul haben, werden erhalten, wenn die Hydrate der Zinnoxyde *a* und *b* mit Zinnchlorür gemengt werden. Mengt man das Hydrat des Zinnoxyds *b* mit Zinnchlorür und sehr wenigem Wasser, oder mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul, so wird es sogleich gelbbraun; es bildet sich die Verbindung $\dot{S}n + 3 \ddot{S}n$ (Fremy). Auch wenn man die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Oxyds *b* mit einer klaren Auflösung von Zinnchlorür, oder mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul vermischt, bekommt man einen gelblichen Niederschlag. Setzt man einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Gelbliche hat. Auch wenn man das Hydrat des Oxyds *a* oder selbst auch das geglühte Zinnoxyd mit Zinnchlorür und etwas Wasser, oder mit einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxydul mengt, wird es sogleich gelb, aber weniger intensiv, als das Oxyd *b* unter gleichen Umständen. Eine Auflösung von Zinnchlorid oder von Zinnchloridhydrat giebt weder mit einer Auflösung von Zinnchlorür, noch mit einer von schwefelsaurem Zinnoxydul einen Niederschlag; die Flüssigkeiten werden durch Vermischen etwas gelblich; durch Ammoniak wird in ihnen ein weifser Niederschlag erzeugt, der einen schwachen Stich ins Gelbliche hat. — Wenn eine Auflösung von Zinnoxyd oder Zinnoxydul in Säuren oder in Alkalien eine gelbliche Farbe hat, die nicht von der Gegenwart eines anderen Metalles herrührt, so ist gewöhnlich in der Oxydauflösung etwas Oxydul, oder in der Oxydulauflösung etwas Oxyd enthalten gewesen. Die Reactionen des Zinnoxyds, besonders die der Modification *b* mit Chlorür oder Oxydul, zeichnen das Zinnoxyd sehr aus, und unterscheiden es von anderen Oxyden, namentlich von denen des Antimons.

XXXIX. Antimon, Sb.

Das Antimon hat eine zinnweifse Farbe, welche einen Stich ins Bläuliche hat, starken Glanz und eine starkblätterige Structur. Je reiner das Antimon ist, desto feinkörniger scheint es zu sein. Es ist spröde und lässt sich leicht pulvern; es schmilzt leicht und ist beim Ausschlusse der Luft wenig, oder nur erst in der Weifsglühhitze flüchtig. An der Luft verändert es sich nicht. Wenn das Antimon beim Zutritt der Luft erhitzt wird, bleibt es längere Zeit, nachdem die äufsere Erhitzung aufgehört hat, rothglühend, und stöfst eine dicke weifse Rauchsäule von antimonichter Säure aus, die bei ruhiger Luft zuerst senkrecht in die Höhe steigt, und sich sodann in Gestalt von glänzenden Krystallen absetzt. Erhitzt man ein Stückchen Antimon auf Kohle durch die Flamme des Löthrohrs, so umgiebt sich die Kugel des Antimons, nachdem sie zu dampfen aufgehört hat, mit einem Netze von krystallisirter antimonichter Säure. Das Antimon kann beim Zutritte der Luft als antimonichte Säure vollständig verflüchtigt werden. — Das specifische Gewicht des Antimons ist 6,71.

Durch Salpetersäure wird das Antimon leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, da alle Oxydationsstufen des Antimons in Salpetersäure fast unlöslich sind. Behandelt man feingepulvertes Antimon mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, die mit einem gleichen Theile oder mit mehr Wasser verdünnt ist, so verwandelt es sich gröfstentheils in antimonichte Säure, die indessen immer etwas Antimonsäure enthält. Durch stärkere Salpetersäure kann das Antimon bei längerem Erhitzen ganz in Antimonsäure verwandelt werden. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Antimon selbst beim Erhitzen fast gar nicht angegriffen, obgleich das Schwefelantimon davon aufgelöst wird. Das beste Auflösungsmittel des Antimons ist Königswasser; von diesem wird es beim Erwärmen vollständig aufgelöst, die Auflösung enthält, besonders nach längerem Erhitzen, Antimonsäure; bisweilen, bei geringer Erhitzung und Anwendung von verdünnter Säure, kann dieselbe auch antimonichte Säure enthalten. Enthält das Antimon viel Blei, so krystallisiren aus der Auflösung desselben in Königswasser nach dem Erkalten Flitter von Chlorblei. Uebersättigt man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Ammoniak, so muss die dadurch entstehende Fällung sich in einem Ueberschusse von Schwefelammonium vollständig auflösen; bleibt ein schwarzes

Schwefelmetall ungelöst zurück, so enthielt das Antimon Eisen, Blei oder andere fremde Metalle. Wenn man die Auflösung des Antimons in Königswasser mit Wasser verdünnt, so wird sie milchicht; dies geschieht nicht, wenn man vorher Weinsteinsäure hinzugesetzt hat. — Leitet man Chlorgas über Antimon und erhitzt dies, so erhält man flüssiges Antimonsuperchlorid. Das metallische Antimon zersetzt das Wasser, aber erst bei sehr hoher Temperatur. Es wird dabei unter Wasserstoffgasentwicklung in antimonichte Säure verwandelt. Wird eine Auflösung von irgend einer oxydirten Antimonverbindung zu verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gegossen, in welche man metallisches Zink gelegt hat, so entwickelt sich neben Wasserstoffgas auch Antimonwasserstoffgas. Leitet man das Gasgemenge, nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet worden ist, durch eine enge Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, und erhitzt diese an einer Stelle durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen, so setzt sich nicht weit von der erhitzten Stelle ein metallischer Spiegel von Antimon, selbst bei der kleinsten Menge der Antimonverbindung ab, indem das Antimonwasserstoffgas sich in Wasserstoffgas und metallisches Antimon zerlegt. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gasgemenge strömt, nicht, zündet dieses aber an, so brennt es mit einer weifslich grünlichen Flamme, und unter Ausstofsung eines weifsen Rauches von antimonichter Säure. Hält man in die Flamme einen kalten Körper, z. B. eine Porcellanplatte, oder eine Porcellanschale, so setzen sich darauf schwarze Flecke von metallischem Antimon ab.

Antimonichte Säure (Antimonoxyd), $\dddot{S}b$.

Im reinen Zustande ist die antimonichte Säure weifs; sie schmilzt bei nicht sehr starker Hitze zu einer gelben Masse, die beim Erkalten weifs und krystallinisch ist. Wenn sie beim Ausschlusse der Luft erhitzt wird, kann sie vollständig verflüchtigt und in glänzenden Krystallnadeln sublimirt erhalten werden. Erhitzt man sie beim vollkommenen Zutritt der Luft, so stöfst sie kaum einen weifsen Rauch aus, verliert die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, und verwandelt sich in eine Verbindung von Antimonsäure mit antimonichter Säure. Durch Erhitzen mit Kohle kann man sie leicht zu metallischem Antimon reduciren. Wenn sie mit Schwefelantimon geschmolzen wird, verbindet sie sich leicht mit demselben zu einem rothen Glase, ohne dabei, wenn

sie rein ist, schweflichte Säure zu entwickeln. Das Glas ist um so röther, je mehr es antimonichte Säure, um so schwärzer, je mehr es Schwefelantimon enthält. — Wird die antimonichte Säure mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, so treibt sie Kohlensäure aus denselben aus, und verbindet sich mit den Alkalien. Wenn indessen die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so scheidet sich antimonichte Säure aus, die kein Alkali enthält, das im Wasser aufgelöst bleibt. Schmelzt man antimonichte Säure mit den Hydraten der Alkalien, so löst sie sich in denselben auf, und hinzugefügtes Wasser kann eine gänzliche Auflösung bewirken. Hat man indessen die antimonichte Säure längere Zeit im Silbertiegel beim Zutritt der Luft mit den Hydraten der Alkalien geschmolzen, so oxydirt sie sich endlich ganz zu Antimonsäure. — In Salpetersäure ist die antimonichte Säure nicht löslich, indessen nicht so vollkommen unlöslich darin, wie das Zinnoxyd *b*, denn die von der antimonichten Säure getrennte salpetersaure Flüssigkeit enthält etwas von derselben. Erhitzt man die antimonichte Säure mit Salpetersäure, so oxydirt sie sich zum Theil unter Ausstofsung von rothen Dämpfen zu Antimonsäure; je stärker die Salpetersäure ist, und je länger man erhitzt, um so mehr Antimonsäure wird gebildet. In Chlorwasserstoffsäure löst sich die antimonichte Säure auf, die Auflösung ist vollkommen klar. Löst sie sich selbst durchs Erhitzen nicht zu einer klaren Flüssigkeit in Chlorwasserstoffsäure auf, so enthält sie Antimonsäure. Die klare Auflösung wird milchicht, wenn man sie mit Wasser versetzt, indem sich dadurch eine voluminöse Verbindung von antimonichter Säure mit Antimonchlorid ausscheidet, die indessen durch längeres Stehen und besonders durchs Erhitzen sich senkt und schwer wird. Setzt man so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu der milchichten Flüssigkeit hinzu, dass sie klar erscheint, so bringt Salpetersäure darin keine Fällung hervor. Setzt man Salpetersäure zu einer durch Wasser milchicht gewordenen Antimonauflösung, so wird diese dadurch klar. Bei längerem Stehen indessen trüben sich beide Auflösungen.

Das Antimonchlorid, welches der antimonichten Säure entspricht, ist im wasserfreien Zustande eine feste, krystallinische, weifse Masse, die bei gelinder Wärme schmilzt, und im geschmolzenen Zustande wie ein Oel fliefst. Es ist leicht flüchtig und destillirbar, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, und zerfliefst dadurch zu einer milchichten Flüssigkeit. In einer Auflösung von Antimonchlorid, zu welcher man so viel Chlorwasser-

stoffsäure gesetzt hat, dass sie klar geworden ist, geben die Reagentien folgende Erscheinungen:

Eine Auflösung von Kalihydrat giebt einen weifsen, voluminösen Niederschlag, der in einem sehr grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels sich vollständig auflöst. Die Auflösung wird weder durch Verdünnung mit Wasser, noch durchs Kochen getrübt. Hat man weniger Kalilösung hinzugefügt, so dass der voluminöse Niederschlag nicht aufgelöst worden ist, und erhitzt man dann die Flüssigkeit, so verändert der Niederschlag sein Ansehen, er wird schwer, krystallinisch, nimmt ein geringes Volumen ein und sondert sich bald ab. An den Wänden des Gefäfses setzen sich dann oft krystallinische Körner von antimonichter Säure ab. In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist viel antimonichte Säure aufgelöst, doch um so weniger, je weniger Kaliauflösung angewandt worden ist. — In einer, keine Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Auflösung von antimonichter Säure in Kali bringt Salpetersäure in der Kälte nach einiger Zeit einen Niederschlag hervor.

Ammoniak bildet einen starken voluminösen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich senkt und schwer wird. In einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist er nicht auflöslich.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bringt einen voluminösen Niederschlag hervor, der bei längerem Stehen sich senkt und schwer wird. Durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels wird besonders beim Erhitzen die antimonichte Säure ganz aufgelöst. Je länger indessen die Auflösung steht, desto mehr von der aufgelösten antimonichten Säure scheidet sich aus.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bewirkt einen starken Niederschlag, der im Uebermaafse des Fällungsmittels fast ganz unlöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Natron verhält sich ähnlich wie kohlensaures Kali, nur löst sie weniger auf, und durchs Stehen wird die antimonichte Säure noch vollständiger aus der Flüssigkeit geschieden, so dass diese, nach längerer Zeit vom Niederschlage getrennt, fast nichts davon enthält.

Eine Auflösung von Cyankalium erzeugt sogleich eine starke Fällung, die in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt wie Ammoniak.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt

einen voluminösen Niederschlag, der auch durch längeres Stehen sich nicht senkt und schwer wird, sondern voluminös bleibt. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch viel antimonichte Säure.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt einen reichlichen voluminösen weifsen Niederschlag hervor, der sich später senkt. Bei längerem Stehen wird durch die Oxalsäure die antimonichte Säure ganz gefällt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit nichts davon enthält. Bei einem zu grofsen Zusatze von Oxalsäure erscheint der Niederschlag nicht sogleich, sondern erst nach längerem Stehen, aber auch in diesem Falle wird alle antimonichte Säure aus der Flüssigkeit geschieden.

Kohlensaure Baryterde fällt weder in der Kälte, noch beim Kochen die ganze Menge der antimonichten Säure aus der Auflösung. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nicht ganz unbeträchtliche Mengen von antimonichtsaurer Baryterde aufgelöst. Barytwasser wirkt ähnlich, wie kohlensaure Baryterde.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt einen weifsen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist, und daher nicht durch den Wassergehalt des Fällungsmittels hervorgebracht sein kann.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt keinen Niederschlag; entsteht eine geringe Trübung, so verschwindet dieselbe wieder durch eine geringe Menge von Chlorwasserstoffsäure, und wird wahrscheinlich nur durch den Wassergehalt des Fällungsmittels hervorgebracht.

Galläpfelaufguss bringt einen weifsen oder schwach gelblichen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bildet einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels sich vollständig wieder auflöst. Die Auflösung wird sehr durch Erwärmung befördert, und wird leichter bewirkt, wenn das Schwefelammonium von gelber Farbe und nicht frisch bereitet ist, oder wenn man etwas fein gepulverten Schwefel hinzufügt und dann erhitzt. — Enthält die Antimonauflösung fremde Metalloxyde, wie die des Eisens, Bleies, Kupfers u. s. w., so werden diese bei der Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelammonium als Schwefelmetalle von schwarzer Farbe ausgeschieden.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in sauren und neutralen

Antimonauflösungen einen rothen voluminösen Niederschlag von Schwefelantimon hervor. Ist die Antimonauflösung neutral und verdünnt, so wird sie durch das Schwefelwasserstoffgas zuerst roth gefärbt, ohne einen Niederschlag zu geben, doch bildet sich dieser sogleich, wenn man zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure setzt, oder sie erhitzt. — Das Schwefelantimon ist beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung vollständig auflöslich; die Auflösung enthält Antimonchlorid. Wird das Schwefelantimon mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so löst es sich gewöhnlich bis auf einen weifsen krystallinischen Rückstand von antimonichter Säure darin auf, der mit Wasser abgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich ist; die Auflösung enthält Antimonchlorid. Wird das Schwefelantimon mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd gemengt, und das Gemenge längere Zeit mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so bringt in der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag hervor, der in Ammoniak nicht löslich ist. Hat man aber das Schwefelantimon mit Schwefel gemengt, und das Gemenge mit Kupferoxyd auf die so eben angeführte Art behandelt, so kann man durch Silberoxydlösung in der alkalischen Auflösung einen Niederschlag erhalten, der in Ammoniak ganz löslich sein kann. — In Ammoniak ist das Schwefelantimon nur in geringer Menge löslich. Wird zu der filtrirten Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, und der erhaltene Niederschlag des Schwefelsilbers abfiltrirt, so wird durch Sättigung der filtrirten ammoniakalischen Lösung ein geringer weifser Niederschlag erzeugt.

Metallisches Zink fällt das Antimon aus seinen Auflösungen metallisch als ein schwarzes Pulver.

Durch eine Auflösung von Goldchlorid wird aus den Auflösungen des Antimonchlorids und der Salze, in denen die antimonichte Säure Base ist, Gold metallisch mit gelber Farbe ausgeschieden. Die Fällung des Goldes erfolgt in der Kälte langsam, und man erhält vor der Reduction des Goldes einen weifsen Niederschlag von Antimonsäure. Erhitzt man aber das Ganze, so erfolgt die Reduction des Goldes schneller, und vor der Abscheidung der Antimonsäure. Nur wenn man zu den Antimonauflösungen eine ganz aufserordentlich grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, wird die Ausscheidung der Antimonsäure verhindert. — Setzt man eine Auflösung von Goldchlorid zu einer

Auflösung von antimonichter Säure in Kalihydratauflösung, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der sich durchs Erhitzen nicht verändert. Die kleinste Menge von antimonichter Säure kann auf diese Weise erkannt werden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in einer Antimonchloridauflösung einen dicken weifsen Niederschlag, in welchem Ammoniak das Chlorsilber auflöst, und die antimonichte Säure ungelöst zurücklässt. — Fügt man indessen zu einer Auflösung der antimonichten Säure in Kalihydratlösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so erhält man einen tief schwarzen Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak nicht löslich; doch entzieht dies dem Niederschlage Silberoxyd, wenn dasselbe durch die überschüssige Kalilösung gefällt worden ist. Setzt man zu einer Auflösung von antimonichter Säure in Kalilösung zuerst Ammoniak, wodurch keine Fällung entsteht, und darauf eine salpetersaure Silberoxydauflösung, so erhält man zuerst nur einen geringen schwarzen Niederschlag, der aber mit der Zeit bedeutender wird. — Die Silberoxydauflösung ist eins der empfindlichsten Reagentien auf antimonichte Säure.

Die Salze, in denen die antimonichte Säure Basis ist, können nicht beim Zutritt der Luft, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen, geglüht werden. Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich, indem sich die antimonichte Säure mit mehr oder weniger von der Säure, mit welcher sie verbunden war, abscheidet.

Die in Wasser unlöslichen Antimonverbindungen können meistentheils durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. In dieser Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffgas die Gegenwart des Antimons am besten erkannt. In der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit findet man dann die Säure, an welche das Antimon gebunden war; auch ist, wenn die unlösliche Verbindung aus antimonichter Säure und einer Base bestand, diese in derselben als Chlorverbindung enthalten.

Die antimonichte Säure und ihre Verbindungen werden durch die innere Flamme des Löthrohrs mit Soda auf Kohle zu Metall reducirt, das, nachdem es geschmolzen ist, lange, ohne dass es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden dicken weifsen Rauch entwickelt und die Kohle in ziemlicher Entfernung von der Probe mit einem starken weifsen Beschlage von antimonichter Säure bedeckt. Wird dieser Beschlag mit der Reductions-

flamme behandelt, so verschwindet er mit einem grünlichblauen Scheine. Hört der Rauch auf, so umgiebt sich die übrig gebliebene Metallkugel mit einem Netze von Krystallen, welches aus antimonichter Säure besteht. Die reine antimonichte Säure wird auf Kohle in der inneren Flamme auch ohne Hülfe von Soda zu Metall reducirt. Erhitzt man etwas Antimon in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre, so oxydirt es sich langsam, und setzt einen weifsen Beschlag an das Glas, der aus antimonichter Säure besteht, und durch die Hitze von einer Stelle zur anderen getrieben werden kann, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Von Borax oder Phosphorsalz wird die antimonichte Säure in der Oxydationsflamme zu einem klaren Glase aufgelöst. Geschehen die Versuche auf Kohle, so beschlägt dieselbe mit Antimonrauch. In der inneren Flamme wird das Glas zuerst durch reducirtes Antimon trübe, durch längeres Blasen aber wieder klar.

Antimonauflösungen werden also am leichtesten durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium erkannt.

Die Gegenwart von organischen Substanzen kann auf mannichfaltige Art das Verhalten der Reagentien gegen Antimonauflösungen verändern. Durch mehrere von ihnen kann die Fällung der antimonichten Säure durch Wasser verhindert werden. Dies ist namentlich der Fall, wenn zu der Auflösung der antimonichten Säure nicht-flüchtige organische Säuren gesetzt werden. Flüchtige organische Substanzen, wie Alkohol und ätherhaltiger Alkohol, auch Essigsäure, selbst nicht zu verdünnte, wenn man sie zu einer Antimonauflösung setzt, verhindern das Milchichtwerden derselben nicht.

Besonders ist es Weinsteinsäure, welche die Zersetzung einer Antimonauflösung vermittelst Wasser ganz verhindert, selbst wenn man sie in wenig bedeutender Menge zu derselben hinzufügt. Aber durch den Zusatz derselben wird nicht nur das Verhalten der Antimonauflösung gegen Wasser, sondern auch gegen fast alle Reagentien ganz verändert. Da nun die antimonichte Säure in Auflösungen sehr häufig mit Weinsteinsäure und Kali verbunden als Brechweinstein bei analytischen Unter-

suchungen vorkommt, so ist es wichtig, das Verhalten der Auflösung desselben gegen Reagentien zu kennen.

Wird eine Lösung von antimonichter Säure in Chlorwasserstoffsäure, oder trockene antimonichte Säure, oder auch irgend eine Verbindung, die antimonichte Säure enthält, nach nicht zu starkem Glühen, mit Weinstein versetzt, damit einige Zeit digerirt, und die filtrirte Auflösung abgedampft, so erhält man Krystalle von Brechweinstein, was für die antimonichte Säure charakteristisch ist.

Der Brechweinstein löst sich, ohne milchicht zu werden, wegen der Anwesenheit der Weinsteinsäure, vollkommen klar in Wasser auf.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt, in geringer Menge zu der Auflösung gesetzt, sogleich einen weifsen Niederschlag von antimonichter Säure hervor, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels vollständig und leicht auflöslich ist.

Ammoniak trübt, selbst in gröfserer Menge zu der Auflösung gesetzt, dieselbe sogleich nicht; nach einiger Zeit indessen erzeugt sich ein weifser Niederschlag von antimonichter Säure, der in einem Uebermaafse von Ammoniak nicht löslich ist. Hat man das Ganze sehr lange Zeit stehen lassen, so enthält die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit etwas antimonichte Säure.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali erzeugt nicht sogleich, aber nach einiger Zeit, in der Auflösung des Brechweinsteins eine weifse Fällung von antimonichter Säure, die sich in einem Uebermaafse des Fällungsmittels nicht auflöst. In der vom Niederschlage getrennten Flüssigkeit ist indessen noch viel antimonichte Säure enthalten.

Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali, von kohlensaurem Natron und von kohlensaurem Ammoniak wirken fast eben so.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt im Anfange nur eine geringe Trübung, die aber nach einiger Zeit bedeutend wird, und im Uebermaafse des Cyankaliums nicht auflöslich ist.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag in der Brechweinsteinauflösung hervor.

Eine Auflösung von Oxalsäure bringt nur nach langem Stehen einen geringen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschusse von Oxalsäure nicht löst; die davon getrennte

Flüssigkeit enthält indessen noch sehr viel antimonichte Säure aufgelöst.

Kohlensaure Baryterde fällt aus der Brechweinsteinauflösung den Gehalt an antimonichter Säure nicht.

Eine Auflösung von Chlorwasserstoffsäure giebt, in geringer Menge zu einer Auflösung des Brechweinsteins gesetzt, sogleich einen starken Niederschlag, der in einem Uebermaafse von Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auflöslich ist.

Salpetersäure erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, welcher aber von einem Uebermaafse der Säure nicht aufgelöst wird. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält antimonichte Säure.

Verdünnte Schwefelsäure bringt ebenfalls eine Fällung in der Brechweinsteinauflösung hervor, die von einem Uebermaafse der Säure nicht aufgelöst wird. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält indessen viel antimonichte Säure.

Essigsäure und Weinsteinsäure trüben die Auflösung des Brechweinsteins nicht.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt keinen Niederschlag in der Brechweinsteinauflösung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid gleichfalls nicht.

Galläpfelaufguss erzeugt sogleich einen voluminösen Niederschlag von weifslich gelber Farbe in der Brechweinsteinauflösung.

Schwefelammonium bildet eine rothe Fällung von Schwefelantimon, welche sich in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unter gleichen Bedingungen auflöst, wie der durch dieses Reagens in anderen Antimonauflösungen erzeugte Niederschlag (S. 262).

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in verdünnten Brechweinsteinauflösungen keinen Niederschlag hervor. Die Flüssigkeit färbt sich nur dadurch stark roth. Es entsteht erst ein rother Niederschlag von Schwefelantimon bei einem geringen Zusatze irgend einer Säure, oder durchs Erhitzen, oder auch durch sehr langes Stehen. Ist hingegen die Brechweinsteinauflösung sehr concentrirt, so erfolgt sogleich ein rother Niederschlag.

Der Niederschlag von Schwefelantimon, der in Antimonauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, kann durch die Gegenwart von mehreren organischen Substanzen eine andere Farbe erhalten. So wird, wenn eiweifshaltige Flüssigkeiten zu

einer Brechweinsteinauflösung gesetzt werden, durch Schwefelwasserstoffwasser eine gelbe Flüssigkeit, und bei einem geringen Zusatz einer Säure ein voluminöser gelber Niederschlag erzeugt, welcher lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt.

In einer Auflösung von Goldchlorid erfolgt durch eine Brechweinsteinauflösung in der Kälte eine langsame Reduction des Goldes. Durch Erhitzung erfolgt zuerst ein weifsgelblicher Niederschlag, und darauf eine schnellere Reduction des Goldes.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der Auflösung des Brechweinsteins einen weifsen Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak löslich; die Auflösung ist zuerst klar, trübt sich mit der Zeit, wie eine reine Auflösung von Brechweinstein durch Ammoniak. — Setzt man indessen zu einer Brechweinsteinauflösung Kalihydratlösung im Uebermaafse, so dass eine vollständige Lösung entsteht, und fügt dann eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, so erhält man einen starken schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak nicht löslich ist, und alle Eigenschaften wie der hat, der in der Lösung des antimonichtsauren Kali's durch Silberoxydauflösung entsteht (S. 264).

Wenn kleine Mengen der antimonichten Säure in sehr grofsen Mengen von organischen Substanzen enthalten sind, so findet man die Gegenwart des Antimons auf die Weise, wie es weiter unten bei der Antimonsäure gezeigt werden wird.

Antimonsäure, $\dddot{\bar{S}b}$.

Die Antimonsäure ist im reinen Zustande gelb, und zwar dunkler, wenn sie heifs ist, blasser nach dem Erkalten. Als Hydrat hat sie eine weifse Farbe. Erhitzt man die Antimonsäure bis zum Glühen, so verliert sie einen Theil des Sauerstoffs, und verwandelt sich in eine nicht schmelzbare Verbindung von antimonichter Säure und Antimonsäure, die im erkalteten Zustande weifs aussieht. Wenn man daher das Hydrat der Antimonsäure erhitzt, so wird es zuerst gelb, indem es Wasser abgiebt, bei stärkerer Hitze aber wieder weifs, indem es Sauerstoff verliert. Wenn man die Antimonsäure in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre glüht, deren offenes Ende in eine feine Spitze ausgezögen ist, so entzündet sich ein glimmender Holzspahn, der an das Ende der Glasröhre gehalten wird, von selbst, und brennt mit lebhafter Flamme fort. In einer kleinen Glasretorte kann aber die Antimonsäure nicht vollständig in diese

Verbindung von antimonichter Säure und Antimonsäure verwandelt werden. Sie zeigt daher nach dem Glühen in der Mitte noch gelbliche Stellen, die aber bei stärkerem Glühen in einem Platintiegel oder in einem kleinen Porcellantiegel weifs werden.

Nicht nur das Antimonsäurehydrat, sondern selbst die trockene Antimonsäure röthen stark das befeuchtete blaue Lackmuspapier.

Das der Antimonsäure entsprechend zusammengesetzte Chlorid ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark an der Luft raucht, und einen schwachen Stich ins Gelbliche hat. Bei der Destillation giebt sie leicht Chlor ab und verwandelt sich zum Theil in festes Antimonchlorid. Mit etwas Wasser bildet das flüssige Chlorid eine feste krystallinische Masse, durch mehr Wasser wird es in Antimonsäurehydrat, das sich ausscheidet, und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Das Hydrat und die trockene Säure des Antimons sind im Wasser und auch im Alkohol unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel derselben ist Chlorwasserstoffsäure. Doch selbst diese löst beide schwer, leichter beim Erhitzen. Die trockene Antimonsäure wird nicht viel schwerer, als das Hydrat aufgelöst. Aus der Auflösung wird durchs Erhitzen kein Chlor entwickelt; sie ist anfangs opalisirend, wird aber durch längeres Stehen und Erhitzen klar. Sie trübt sich, wenn sie mit Wasser vermischt wird. Wird sie mit einem Male mit vielem Wasser gemischt, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs wenig, setzt aber nach einiger Zeit eben so viel von einem weifsen Niederschlage ab, als wenn sie nach und nach mit Wasser vermischt worden wäre. Durchs Kochen wird die mit Wasser verdünnte Säure schneller getrübt.

In Salpetersäure ist die Antimonsäure und das Hydrat derselben unauflöslich. Auch durch langes Digeriren mit verdünnter oder mit concentrirter Schwefelsäure wird nur sehr wenig von der Antimonsäure aufgelöst. Auch Auflösungen von Oxalsäure und saurem oxalsauren Kali lösen nicht viel vom Hydrate auf.

Durch längeres Digeriren mit einer Auflösung von Kalihydrat wird keine sehr bedeutende Menge des Antimonsäurehydrats aufgelöst. Weniger noch wird durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali aufgenommen. Ammoniak hingegen löst nichts davon auf.

Da die Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure auflöslicher als in den Alkalien ist, so werden in der chlorwasserstoffsauren

Auflösung derselben Fällungen durch Auflösung von Kalihydrat, von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron hervorgebracht. Durch einen bedeutenden Ueberschuss der Fällungsmittel, und durchs Erhitzen können die Niederschläge, selbst der durch kohlensaures Natron entstandene, wieder aufgelöst werden. Auch durch Ammoniak entsteht in der chlorwasserstoffsauren Auflösung ein starker Niederschlag, der sich durch hinzugesetztes Wasser nicht wieder auflöst. Ist indessen die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt worden, so aber, dass sie dadurch noch nicht trübe geworden ist, so entsteht durch Ammoniak kein Niederschlag.

Das Hydrat der Antimonsäure und selbst die trockene Säure werden durch längere Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser zwar nicht sogleich, jedoch nach kurzer Zeit nach und nach in Schwefelantimon von oranienrother Farbe verwandelt. In der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure, oder in jeder anderen Säure, wenn sie in derselben auch nur in geringer Menge enthalten ist, bewirken Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas einen voluminösen oranienrothen Niederschlag von Schwefelantimon. Derselbe hat eine fast ganz gleiche Farbe, wie der, welcher durch Schwefelwasserstoff in Auflösungen von antimonichter Säure entsteht (S. 263); jener erzeugt sich nur langsamer, als dieser. Wenn daher nur geringe Mengen von Antimonsäure in einer Auflösung enthalten sind, so wird oft durch Schwefelwasserstoffwasser zuerst kein Niederschlag erzeugt, wohl aber nach einiger Zeit. Es wird die ganze Menge der Antimonsäure durch Schwefelwasserstoff als Schwefelantimon gefällt. — Schwefelammonium löst diesen Niederschlag leicht auf, leichter als den, der aus Auflösungen von antimonichter Säure gefällt worden ist. Durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure entsteht er von Neuem; er hat dann aber gewöhnlich eine blassere Farbe als vorher, und kann oft ganz gelb erscheinen, wenn zugleich durch die Zersetzung des Schwefelammoniums viel Schwefel gefällt worden ist. Schwefelammonium wirkt weniger auf Antimonsäurehydrat und trockene Antimonsäure, als Schwefelwasserstoffwasser. Nur nach sehr langer Zeit werden sie von dem Reagens aufgelöst. — Das der Antimonsäure entsprechende Schwefelantimon löst sich, wie das der antimonichten Säure entsprechende, beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung auf (S. 263); es bleibt aber Schwefel ungelöst, der

anfangs etwas röthlich aussehen kann, bei fortgesetztem Erhitzen aber gelblich wird. Die Auflösung enthält Antimonchlorid. Wird das höchste Schwefelantimon mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so löst es sich leichter darin auf, als das der antimonichten Säure entsprechende Schwefelantimon. Aus der Auflösung setzt sich gewöhnlich nur ein geringer flockiger Niederschlag von antimonsaurem Kali ab. Wird das höchste Schwefelantimon mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd gemengt, und das Gemenge längere Zeit mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so bringt in der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag hervor, der in Ammoniak löslich ist. Ist er nicht vollkommen darin löslich, so ist das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden. — In Ammoniak ist das höchste Schwefelantimon in nicht sehr bedeutender Menge löslich. Wird zu der filtrirten Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, und der erhaltene Niederschlag von Schwefelsilber abfiltrirt, so wird nach Sättigung der filtrirten ammoniakalischen Lösung ein weifser Niederschlag erzeugt.

Metallisches Zink fällt aus der Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure das Antimon als ein schwarzes Pulver, aber nicht vollständig.

Die Antimonsäure bildet mit Basen Salze von zwei isomerischen Modificationen, von denen die eine aus der anderen durch Glühen entsteht; die geglühten Salze sind unauflöslicher und schwerer zersetzbar durch Säuren, als die ungeglühten. Beim Glühen mancher antimonsaurer Salze der Metalloxyde ist dieser Uebergang mit einer Lichterscheinung begleitet (Berzelius).

Die Verbindung der Antimonsäure mit Kali, wie sie durch Schmelzen von Antimon mit salpetersaurem Kali, und Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser erhalten wird, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kann aber durch langes Kochen mit Wasser aufgelöst werden. Wenn man sie im Silbertiegel mit Kalihydrat schmelzt, so erhält man ein in kaltem Wasser leicht auflösliches Kalisalz. Beide Auflösungen verhalten sich gegen die meisten Reagentien gleich; nur in einigen Fällen verhält sich die letztere Auflösung, da sie freies Kali enthält, anders als die erstere.

In diesen beiden Auflösungen erzeugt Chlorwasserstoffsäure einen starken weifsen Niederschlag von Antimonsäurehydrat, der schon in der Kälte in einem Uebermaafse der Säure leicht auflöslich ist.

Salpetersäure giebt darin ebenfalls einen Niederschlag

von Antimonsäurehydrat, der in der Kälte in einem Uebermaafse der Säure nicht auflöslich ist; durch Erwärmen hingegen löst er sich klar auf.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt gleichfalls einen starken Niederschlag von Antimonsäurehydrat, der durch langes Stehen und durchs Erwärmen in Schwefelsäure auflöslich ist.

Ein Strom von Kohlensäuregas bewirkt nach einiger Zeit eine starke Fällung; enthält indessen die Auflösung freies Kali, so dauert es natürlich bei weitem länger, ehe das Gas eine Trübung erzeugt. Durch Stehen an der Luft wird durch den Kohlensäuregehalt derselben ebenfalls eine Trübung bewirkt, weshalb sie als Reagens nicht so brauchbar ist, wie eine Lösung, die freies Kali enthält.

Auflösungen von Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali bewirken keine Fällung; nach längerer Zeit bildet sich ein geringer flockiger Niederschlag.

Auflösungen von Kalisalzen, namentlich von schwefelsaurem und salpetersaurem Kali, bewirken einen sehr geringen flockigen Niederschlag in der Auflösung des antimonsauren Kali's.

Auflösungen von Natronsalzen, namentlich von salpetersaurem, schwefelsaurem, kohlensaurem, phosphorsaurem und borsaurem Natron, so wie von Chlornatrium geben, wenn auch nicht sogleich, doch bei längerem Stehen, körnig krystallinische Niederschläge, die zum Theil sich fest an die Wände des Glases ansetzen (S. 12). Die Antimonsäure wird durch die Auflösungen der Natronsalze fast vollständig gefällt, so dass in der nach 24 Stunden abfiltrirten Flüssigkeit nur geringe Spuren davon enthalten sind. — Setzt man zu der Auflösung des antimonsauren Kali's so viel Chlorwasserstoffsäure, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst worden ist, so erhält man in dieser Lösung durch die Auflösungen der Natronsalze keine Fällungen von antimonsaurem Natron.

Ammoniak erzeugt in der Auflösung des antimonsauren Kali's keinen oder nur Spuren von einem flockigen Niederschlage.

Die Auflösung des antimonsaurem Kali's, die kein freies Kali enthält, giebt mit den meisten neutralen Salzen der Erden und Metalloxyde Niederschläge von unlöslichen antimonsauren Salzen, die im ungeglühten Zustande durch Salpetersäure sich zersetzen lassen, indem diese die Base auflöst, und die Antimonsäure ungelöst zurücklässt.

Eine Auflösung von Chlorbaryum giebt mit ihr einen starken Niederschlag, der durch eine Auflösung von Chlorammonium fast ganz aufgelöst wird. Aus der Auflösung scheidet sich indessen nach einiger Zeit das Salz wieder aus.

Eine Auflösung von Chlorcalcium giebt ebenfalls einen starken Niederschlag, der in einer Auflösung von Chlorammonium noch auflöslicher ist, als der durch Chlorbaryum entstandene; die Auflösung wird aber nach einiger Zeit trübe.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia bringt, auch nach langem Stehen, keine Fällung hervor. Es erfolgt erst ein Niederschlag durch einen Zusatz von Ammoniak, aber dieser ist leicht und vollständig in einer Auflösung von Chlorammonium löslich. Diese Auflösung bleibt auch nach langem Stehen klar.

Eine Auflösung von Goldchlorid erzeugt in der Auflösung des antimonsauren Kali's, auch wenn dieselbe freies Kali enthält, fast keinen Niederschlag. Erst durch langes Stehen bildet sich eine geringe schwarze Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der Auflösung des antimonsauren Kali's einen starken weifsen Niederschlag von antimonsaurem Silberoxyd, der nur einen geringen Stich in's Gelbliche hat. Enthält hingegen die Auflösung freies Kali, so ist die Fällung durch zugleich ausgeschiedenes Silberoxyd braun. Beide Niederschläge sind in Ammoniak vollständig auflöslich. Durch Salpetersäure wird aus der ammoniakalischen Auflösung Antimonsäurehydrat gefällt. — Enthält die Auflösung aber auch nur die geringste Menge von antimonichter Säure, so ist der durch Silberoxydlösung entstandene Niederschlag in Ammoniak nicht vollständig löslich; es bleibt dann eine schwarze Fällung ungelöst (S. 264).

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt in der Auflösung des antimonsauren Kali's einen blaugrünen Niederschlag, der nur mit Hinterlassung von Antimonsäurehydrat in Ammoniak auflöslich ist.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringt in der Auflösung des antimonsauren Kali's, wenn sie kein freies Kali enthält, zwar nicht sogleich, doch nach einiger Zeit einen rothen Niederschlag von Schwefelantimon hervor. Enthält die Auflösung hingegen freies Kali, so entsteht dadurch keine Fällung, und nur durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure wird Schwefelantimon gefällt.

Durch die Flamme des **Löthrohrs** auf Kohle erhitzt, verliert die Antimonsäure unter starkem Leuchten Sauerstoff und verwandelt sich in eine Verbindung von antimonichter Säure mit Antimonsäure Diese schmilzt aber nicht und verflüchtigt sich auch nicht, wie die reine antimonichte Säure. Durch die innere Flamme wird diese Verbindung nicht ohne Zusatz von Soda reducirt, aber sie vermindert sich, während die Kohle mit einem weifsen Rauche beschlagen wird. Mit salpetersaurer Kobaltauflösung befeuchtet wird sie nach dem Durchglühen schmutzig dunkelgrün. Zu den Flüssen verhält sich die Antimonsäure wie die antimonichte Säure (S. 265).

Die Antimonsäure kann also wie die antimonichte Säure in ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas am besten erkannt, und von anderen Metalloxyden unterschieden werden. Von der antimonichten Säure lässt sich die Antimonsäure in sauren, namentlich in chlorwasserstoffsauren Auflösungen durch Goldchlorid unterscheiden, aus welchem durch letztere kein Gold reducirt wird; in alkalischen Auflösungen, namentlich in der in Kalihydratlösung, hingegen kann man die beiden Säuren des Antimons durch salpetersaures Silberoxyd unterscheiden.

Durch die Gegenwart von nicht-flüchtigen **organischen Substanzen** wird das Verhalten der Antimonsäure gegen Reagentien wesentlich verändert. Besonders durch die Gegenwart von Weinsteinsäure wird die Auflösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure durch Wasser, durch Lösungen von Kalihydrat und von kohlensauren Alkalien nicht gefällt. Die Bildung von Schwefelantimon vermittelst Schwefelwasserstoff wird aber dadurch nicht gehindert.

Wird zu einer sehr geringen Menge von metallischem Antimon, z. B. zu einem Antimonspiegel, wie man ihn in einer kleinen Glasröhre durch Zersetzung des Antimonwasserstoffgases erhält (S. 259), eine sehr geringe Menge von chlorsaurem Kali und einige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so löst sich das Antimon leicht entweder durch längeres Stehen, oder durch höchst gelindes Erhitzen ganz auf. Setzt man zu dieser Auflösung die das Antimon als Antimonsäure enthält, etwas Weinsteinsäure, und darauf Ammoniak im Ueberschuss, so bleibt die

Auflösung nicht nur vollständig klar, auch wenn sie lange steht, sondern trübt sich auch nicht im Mindesten, wenn man eine klare Auflösung eines Magnesiasalzes, welches mit einer Auflösung von Chlorammonium und mit freiem Ammoniak versetzt worden ist, hinzufügt. Es ist dies für die Unterscheidung der Antimonsäure von ähnlichen Säuren, namentlich von der Arseniksäure, charakteristisch. Man muss den Versuch aber mit Vorsicht anstellen. Es ist nöthig, dass man nach dem Zusatz von Weinsteinsäure und Ammoniak die Auflösung längere Zeit stehen lässt, ehe man die Magnesialösung hinzufügt. Bisweilen, wenn nicht eine hinreichende Menge von weinsteinsaurem Ammoniak und von Chlorammonium vorhanden ist, bildet sich ein geringer flockiger Niederschlag von Antimonsäure, der verschwindet, wenn man Chlorammoniumauflösung hinzufügt. Es ist dies z. B. der Fall, wenn man eine Auflösung von antimonsaurem Kali, die viel freies Kali enthält, auf die angeführte Weise behandelt. Es ist ferner nothwendig, dass die Flüssigkeit, wenn die Magnesialösung hinzugesetzt wird, nicht heifs sei, auch darf sie nicht nach einem Zusatz derselben erhitzt werden, weil die Auflösung eines Magnesiasalzes, die ammoniakalische Salze und freies Ammoniak enthält, durchs Erhitzen getrübt wird, und einen bedeutenden Niederschlag absondern kann.

Wenn eine sehr geringe Menge von irgend einer Antimonverbindung mit grofsen Mengen von organischen Substanzen, z. B. mit festen, breiartigen oder auch flüssigen Speisen gemengt ist, so verfährt man, wenn man die Gegenwart des Antimons darin finden will, am besten auf folgende Weise: Ist die organische Substanz fest, so wird sie fein zerschnitten, ist sie flüssig, so kann sie durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme zu einem geringeren Volumen gebracht werden. Man setzt darauf concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, ungefähr noch einmal so viel, als die organische Substanz beträgt, und erwärmt das Ganze bei gelinder Hitze. Hat man dadurch einen gleichförmigen Brei erhalten, so setzt man in Pausen und unter Umrühren kleine Mengen von chlorsaurem Kali zu der erwärmten Flüssigkeit, bis diese hellgelb geworden ist, zu. Man erwärmt noch so lange, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, verdünnt dann mit Wasser, und lässt das Ganze vollständig erkalten. Gewöhnlich scheidet sich dadurch mehr oder weniger flüssiges oder weiches Fett aus. Man filtrirt, und kann entweder durch die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoffgas leiten, wodurch sich oranien-

rothes Schwefelantimon sogleich oder nach einiger Zeit absondern wird, oder man benutzt die Auflösung zur Bildung von Antimonwasserstoffgas, um aus diesem durch Erhitzen einen Spiegel von metallischem Antimon zu erhalten. Man verfährt hierbei auf eine ganz ähnliche Weise wie bei der Entdeckung kleiner Mengen von Arsenik in grofsen Mengen von organischen Substanzen; es wird dieselbe ausführlich weiter unten beim Arsenik beschrieben werden.

Eine Verbindung von **antimonichter Säure** mit **Antimonsäure** ($\ddot{\ddot{Sb}} + \dddot{\ddot{Sb}}$) entsteht, wenn Antimonsäure so lange geglüht worden ist, bis sie nach dem Erkalten ganz weifs erscheint. Heifs hat diese Verbindung einen kleinen Stich ins Gelbliche. Sie erzeugt sich auch, wenn antimonichte Säure beim vollständigen Zutritt der Luft erst schwach und darauf stark erhitzt wird. Weder in verschlossenen, noch in offenen Gefäfsen kann durchs Glühen die antimonichte Säure aus dieser Verbindung verflüchtigt werden. Sie schmilzt nicht, und verändert sich durchs Glühen nicht.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich. Dessen ungeachtet röthet sie das blaue Lackmuspapier, wenn man sie auf dasselbe legt und sie darauf befeuchtet. Diese Röthung ist indessen bei weitem schwächer, und erfolgt auch erst nach längerer Berührung als die, welche durch Antimonsäurehydrat und auch durch die trockene Antimonsäure unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird.

Schmelzt man die Verbindung im Silbertiegel mit Kalihydrat, so löst sich nach dem Erkalten die geschmolzene Masse vollständig im Wasser auf. Hat das Schmelzen nur kurze Zeit gedauert, so giebt die alkalische Auflösung mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen schwarzen Niederschlag, der in Ammoniak nicht auflöslich ist; nur das zugleich gefällte Silberoxyd und antimonsaure Silberoxyd wird aufgelöst. Uebersättigt man die alkalische Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, und versetzt sie darauf mit Goldchlorid, so wird durchs Erhitzen nach längerer Zeit Gold aus derselben reducirt. — Ist aber das Schmelzen mit Kalihydrat sehr lange beim Zutritt der Luft fortgesetzt worden, so kann dadurch alle antimonichte Säure zu Antimonsäure oxydirt worden sein, und in der Auflösung der geschmolzenen Masse entsteht dann durch

eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein schwarzer oder brauner Niederschlag, der in Ammoniak ganz auflöslich ist, und es wird in ihr nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und nach Zusatz von Goldchlorid kein Gold metallisch reducirt.

Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Verbindung, selbst beim Erhitzen wenig angegriffen, bei weitem weniger als die Antimonsäure. Die Auflösung kann durch Vermischung mit Wasser getrübt werden, und giebt mit Schwefelwasserstoffwasser einen oranienrothen Niederschlag von Schwefelantimon. — Auch andere Säuren lösen nur wenig von der Verbindung auf. Wird dieselbe mit Weinstein längere Zeit digerirt, so erhält man keine Krystalle von Brechweinstein.

XL. Titan, Ti.

Das Titan hat, wenn es nicht pulverförmig ist, eine charakteristische kupferrothe Farbe, und metallischen Glanz; man erhält es theils als kupferrothe Blättchen, die beim durchscheinenden Licht grün erscheinen, theils auch als schwarzes, oder vielmehr als dunkel indigblaues Pulver, das nicht metallisch aussieht, aber durch Streichen mit einem harten Körper metallisch-glänzend und kupferroth wird. So wie es in den Eisenschlacken gefunden wird, ist das Titan häufig in kleinen Würfeln krystallisirt. Diese Krystalle sind von kupferrother Farbe, sehr hart, spröde, fast unschmelzbar und feuerbeständig, das specif. Gewicht derselben ist 5,3; beim Glühen an der Luft oxydiren sie sich nur an der äufsersten Oberfläche. Von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und von Königswasser werden sie nicht angegriffen; wenn sie aber mit salpetersaurem Alkali bei einer starken Hitze geschmolzen werden, so oxydiren sie sich, vorzüglich wenn noch etwas Borax und kohlensaures Natron hinzugefügt worden ist. — Das auf andere Weise als schwarzes Pulver oder als dünne kupferrothe Blättchen erhaltene Titan wird leicht durch Glühen an der Luft, so wie auch von Salpetersäure und von Königswasser oxydirt und in Titansäure verwandelt. — Schon bei Rothglühhitze zersetzt das me-

tallische Titan die Wasserdämpfe, und verwandelt sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Titansäure. (Regnault.)

Titanoxyd, $\ddot{\text{T}}\text{i}$.

Das Titanoxyd, aus der Titansäure durch Wasserstoffgas bei hoher Temperatur erhalten, ist schwarz, und oxydirt sich äufserst schwer und unvollkommen zu weifser Titansäure durchs Glühen beim Zutritt der Luft. Es wird von Chlorwasserstoffsäure und von Salpetersäure nicht angegriffen, aber Schwefelsäure löst es, obgleich schwierig, zu einer violetten Flüssigkeit auf.

Das dem Oxyde entsprechende Chlorür bildet dunkelviolette Schuppen von starkem Glanze. An der Luft erhitzt stöfst es Dämpfe von Titanchlorid aus, und verwandelt sich in Titansäure. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erleidet es, nur langsamer, eine ähnliche Veränderung, nur stöfst es, wenn es rein ist, nicht Dämpfe von Chlorid aus. Es ist flüchtig, aber weit weniger als das Chlorid. Im Wasser ist es unter Erhitzung löslich. Die Auflösung ist von roth violetter Farbe; an der Luft entfärbt sie sich nach und nach unter Absetzung von Titansäure.

In der violetten Auflösung der Titanoxydsalze und des Chlorürs geben die Lösungen von Kalihydrat und Ammoniak dunkelbraune Niederschläge von Titanoxydhydrat, welche nach und nach unter Wasserstoffgasentwicklung schwarz, blau und endlich weifs werden, und dann aus Titansäure bestehen. Die kohlensauren Alkalien wirken ähnlich; es entwickelt sich dabei zuerst Kohlensäure und später Wasserstoffgas. Auch kohlensaure Kalkerde fällt das Titanoxyd aus seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte vollständig.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in diesen Auflösungen keine Veränderung; Schwefelammonium fällt aus ihnen braunes Titanoxydhydrat, das unter Wasserstoffgasentwicklung sich nach und nach in weifse Titansäure verwandelt.

Die Auflösungen des Titanoxyds reduciren die Auflösungen des Goldchlorids, die Salze des Silberoxyds und die Oxyde des Quecksilbers zu Metallen; in den Auflösungen der Kupferoxydsalze wird durch das Chlorür weifses Kupferchlorür, und in den Eisenoxydsalzauflösungen wird Eisenoxydul gebildet. (Ebelmen.)

Schmelzt man in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge Titanoxyd mit zweifach-schwe-

felsaurem Kali, so löst es sich beim Schmelzen auf, aber oxydirt sich dabei zu Titansäure. Schmelzt man indessen auf gleiche Weise das Titanoxyd mit Phosphorsalz, so erhält man eine violette Glasmasse. Setzt man zu dem Titanoxyd Eisenoxyd, so wird dadurch die Glasmasse braun gefärbt. Eine gleiche Farbe bekommt das geschmolzene Phosphorsalz, wenn man in demselben durch Schmelzen im Platintiegel die in der Natur vorkommende Verbindung von Titanoxyd und Eisenoxyd (Titaneisen) im fein gepulverten Zustande auflöst.

Die in der Natur vorkommenden Verbindungen des Titanoxyds mit Eisenoxyd lösen sich im fein geschlämmten Zustande in Chlorwasserstoffsäure, jedoch langsam auf. War dies in verschlossenen Gefäfsen geschehen, so enthält die Auflösung Titansäure und Eisenoxydul, und kann auch noch Eisenoxyd enthalten, wenn dies im Ueberschuss vorhanden war.

Titansäure, $\ddot{T}i$.

Wenn die Titansäure aus ihren Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure durchs Kochen gefällt worden ist, so bildet sie nach dem Trocknen an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme ein weifses Pulver, das auch durchs Glühen, wobei sich keine Lichterscheinung zeigt, seine pulverförmige Beschaffenheit nicht verliert. Durchs stärkste und anhaltendste Glühen verändert sich die Farbe fast gar nicht; sie erhält höchstens einen kleinen Stich ins Citronengelbe. Wird diese Titansäure durchs Glühen stärker gelb oder bräunlich, so kann sie etwas Eisenoxyd enthalten. Trocknet man indessen die durchs Kochen gefällte Titansäure bei stärkerer Hitze, so überzieht sie sich oft mit einer bräunlichen glänzenden Rinde. Beim Glühen wird diese Rinde weifs, aber die Oberfläche bleibt glänzend, während die übrige Säure pulverförmig ist. — Hat man aber die Titansäure aus ihrer Auflösung durch ein Alkali als Hydrat gefällt, so bildet sie zusammenhängende Klumpen von weifser Farbe; werden diese geglüht, so zeigen sie beim Glühen eine Lichterscheinung, bekommen einen starken Glanz und eine bräunliche Farbe. Je länger und je stärker sie erhitzt werden, um so dunkler ist diese bräunliche Farbe.

Während des Erhitzens ist die Titansäure, sie mag aus ihren Auflösungen durchs Kochen oder durch ein Alkali gefällt worden sein, citronengelb; nach dem Erkalten indessen nimmt

sie dieselbe Farbe wieder an, die sie vor dem Erhitzen hatte.

Die Titansäure ist nicht schmelzbar; bei einer sehr bedeutenden Hitze sintert sie etwas zusammen.

Das der Titansäure entsprechend zusammengesetzte Chlorid ist eine sehr flüchtige, farblose Flüssigkeit, die bei Berührung mit der Luft stark raucht, und dem Zinnchlorid ähnlich ist. Sie löst sich im Wasser unter starker Erhitzung auf, die Auflösung ist opalisirend. Lässt man hingegen das Titanchlorid so allmälig sich vom Wasser auflösen, dass jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Das durch Alkalien aus einer sauren Auflösung gefällte Hydrat der Titansäure ist sowohl im feuchten Zustande, als auch nach dem Trocknen im Wasser und Alkohol unlöslich, aber in Säuren löst es sich vollständig auf, namentlich in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es durchaus nothwendig, dass die Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüſst, und dass auch beim Trocknen derselben keine höhere Temperatur angewandt sei; sie muss deshalb über Schwefelsäure getrocknet werden. Hat man diese Vorsichtsmaſsregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung in Säuren nicht vollständig klar, und erscheint beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger opalisirend.

Die durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure ist in Säuren fast, doch nicht ganz unlöslich; die geglühte Titansäure hingegen ist in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure ganz unauflöslich, selbst bei langem Erhitzen. Beide Arten der Titansäure aber können vollständig aufgelöst werden, wenn man sie längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure fortgeraucht ist; wenn man nach dem Erkalten den entstandenen dicken Syrup mit kaltem Wasser so verdünnt, dass man dabei jede Erwärmung möglichst vermeidet, so erhält man eine klare Auflösung.

Die in Säuren unlöslichen Modificationen der Titansäure können auch dadurch wieder löslich gemacht werden, dass man sie mit der fünf- oder sechsfachen Menge von zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt. Die Titansäure löst sich nach längerem Schmelzen im Salze vollständig auf; die geschmolzene Masse ist auch in kaltem Wasser vollständig löslich, wenn beim Schmel-

zen sich alle Titansäure aufgelöst hatte; es gehört jedoch eine sehr bedeutende Menge von Wasser zur vollständigen Lösung.

Die Lösung der Titansäure in Säuren wird in der Kälte auch durch Zusatz von vielem Wasser nicht getrübt. Wird sie indessen gekocht, so findet eine Ausscheidung von Titansäure statt. Aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung der Titansäure kann aber, auch wenn sie sehr verdünnt ist, die ganze Menge der aufgelösten Titansäure durchs Kochen nicht gefällt werden. Je mehr Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung vorhanden war, und je weniger verdünnt sie gewesen ist, um so geringer ist die Menge der gefällten Titansäure. Beim Filtriren der heifsen oder der erkalteten Flüssigkeit geht dieselbe anfangs vollkommen klar durchs Filtrum; will man aber die auf dem Filtrum gesammelte Titansäure mit reinem Wasser auswaschen, so geht dies milchicht durchs dickste Papier, und nimmt Titansäure mechanisch mit sich fort, so dass man endlich fast nichts auf dem Filtrum behält. Man kann dies verhindern, wenn man dem Aussüfsungswasser eine Säure, oder ein Salz zusetzt. Im letzteren Falle aber, namentlich wenn man eine Auflösung von Chlorammonium zum Aussüfsen anwendet, läuft dieselbe ganz aufserordentlich langsam durchs Filtrum.

Wenn die Titansäure in concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen in zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst, und nachher der Syrup oder die geschmolzene Masse mit vielem Wasser behandelt worden war, so kann aus diesen Auflösungen die Titansäure vollständig durchs Kochen gefällt werden. Es gehört jedoch oft ein anhaltendes Kochen dazu; je weniger aber freie Schwefelsäure vorhanden, und je mehr die Auflösung verdünnt war, um desto schneller geschieht es. Eine solche aus den schwefelsauren Lösungen gefällte Titansäure lässt sich mit reinem Wässer, auch mit heifsem, vollständig aussüfsen, ohne dabei milchicht durchs Filtrum zu gehen.

Die Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure wird durch eine Auflösung von Kalihydrat fast vollständig als ein sehr voluminöser Niederschlag gefällt, und auch in einem Uebermaafs des hinzugesetzten Fällungsmittels lösen sich nur sehr unbedeutende Spuren des Titansäurehydrats auf, selbst wenn man das Ganze erhitzt. Schmelzt man hingegen Titansäure mit festem Kalihydrat, und behandelt nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so ist in der Auflösung viel Titansäure enthalten.

Durch Ammoniak wird aus den sauren Auflösungen der Titansäure dieselbe vollständig als Hydrat von sehr voluminöser Beschaffenheit gefällt. Die Gegenwart auch von einer grofsen Menge von ammoniakalischen Salzen ist ohne Einfluss auf die Fällung der Titansäure.

Auflösungen von kohlensaurem Kali, Natron und Ammoniak, so wie auch von zweifach-kohlensauren Alkalien fällen die Titansäure fast ganz vollständig als einen voluminösen Niederschlag.

Alle diese Niederschläge von Titansäurehydrat sind, wenn sie nicht aus heifsen Auflösungen gefällt, oder mit heifsem Wasser ausgewaschen worden sind, in Chlorwasserstoffsäure und in vielen anderen Säuren löslich, nicht aber in einer wässerigen Auflösung der schweflichten Säure.

Eine Auflösung von Cyankalium bringt einen starken Niederschlag hervor, der im Uebermaafs des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Kohlensaure Baryterde fällt in der Kälte die Titansäure vollständig aus ihrer Lösung.

Wenn die Auflösung der Titansäure in Chlorwasserstoffsäure nicht zu viel von letzterer Säure enthält, oder wenn man einen grofsen Ueberschuss derselben durch ein Alkali so abgestumpft hat, dass die Auflösung nur noch wenig sauer ist, so entstehen in derselben weifse voluminöse Niederschläge, wenn verdünnte Schwefelsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, besonders aber Oxalsäure, hinzugesetzt werden. Letztere kann die Titansäure fast ganz vollständig fällen, wenn die Auflösung möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure enthält. Salpetersäure trübt hingegen die Auflösung nicht.

Es bestehen diese Niederschläge aus Titansäure, verbunden mit der zur Fällung angewandten Säure. Sie werden durch ein Uebermaafs der hinzugefügten Säure, so wie auch durch freie Chlorwasserstoffsäure vollständig wieder gelöst, jedoch gebraucht der Niederschlag der oxalsauren Titansäure eine nicht ganz unbedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, um aufgelöst zu werden. Die Verbindungen, wenn sie auch im Wasser nicht löslich sind, röthen alle stark das befeuchtete Lackmuspapier.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bewirkt in den sauren Auflösungen der Titansäure eine schmutzig dunkelbraune Fällung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid giebt einen weifsgrünlichen Niederschlag.

Galläpfelaufguss erzeugt in den sauren Auflösungen der Titansäure einen Niederschlag, der anfangs etwas bräunlich erscheint, nach kurzer Zeit aber blass oranienroth wird. Wird Titansäure, die durchs Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, mit Galläpfelaufguss übergossen, so färbt sie sich oranienroth.

Schwefelwasserstoffwasser bringt in den sauren Auflösungen der Titansäure keinen Niederschlag hervor.

Schwefelammonium bewirkt, im Uebermaafs zu den möglichst gesättigten Auflösungen der Titansäure gesetzt, einen weifsen voluminösen Niederschlag von Titansäurehydrat. Enthält indessen die Auflösung die geringste Spur von Eisenoxyd, so ist die Fällung grau oder sogar schwarz.

Bringt man metallisches Zink in eine saure Auflösung der Titansäure, so färbt sich nach einiger Zeit die Auflösung blau, und bleibt anfangs klar, während durch die freie Säure, in welcher die Titansäure aufgelöst war, Wasserstoffgas entwickelt wird. Nach längerer Zeit setzt sich ein blauer Niederderschlag ab, der nach und nach weifs wird. Nimmt man das metallische Zink aus der blauen Flüssigkeit, wenn dieselbe noch klar ist, heraus, und übersättigt sie mit einer Auflösung von Kalihydrat oder mit Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag von Titanoxydhydrat. Derselbe verwandelt sich nach und nach durch Wasserzersetzung und unter Wasserstoffgasentwicklung in weifse Titansäure. Wenn die Titansäure durchs Kochen aus ihrer Auflösung gefällt worden ist, und man legt ein Stück Zink in den Niederschlag, so wird derselbe blau gefärbt; die Färbung geht vom Zink aus. Enthält eine Auflösung nur eine geringe Menge von Titansäure, so wird sie durch Zink nicht blau gefärbt, eben so auch nicht, wenn zu wenig freie Säure vorhanden ist — Aehnlich dem Zink verhält sich metallisches Eisen, Kupfer und Zinn.

Die Verbindungen der Titansäure mit Basen können, so weit wir sie kennen, im fein geschlämmten Zustande in concentrirter Chlorwasserstoffsäure durch längere Digestion aufgelöst werden, wenn die Base ebenfalls ein auflösliches Chlorid bilden kann. Durch Erwärmen wird das Auflösen beschleunigt, doch darf nur eine sehr mäfsige Hitze angewandt werden, weil durch

starkes Erhitzen die aufgelöste Titansäure gefällt werden kann, und dann fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure wird.

Wird Titansäure mit kohlensaurem Kali oder Natron geschmolzen, so wird Kohlensäure ausgetrieben, und es bildet sich ein neutrales titansaures Alkali mit überschüssigem kohlensauren Alkali gemengt, welche aber nach dem Erkalten zwei getrennte Schichten bilden. Behandelt man die geschmolzenen Massen mit Wasser, so bleibt ein saures titansaures Alkali ungelöst, während sich freies Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali, aber nichts vom titansauren Alkali auflöst. So lange die Flüssigkeit noch alkalisch ist, geht sie klar durchs Filtrum; wenn man aber das saure titansaure Alkali auswaschen will, so geht es etwas milchicht durchs Papier. Man kann dies jedoch vermeiden, wenn man die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit vielem Wasser verdünnt, und sich absetzen lässt. Die sauren titansauren Alkalien, die auf diese Weise entstehen, sind in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, selbst nach dem Trocknen; werden sie aber geglüht, so verlieren sie ihre Auflöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure. Man kann in den Auflösungen die Gegenwart der Alkalien finden, wenn man aus der sauren Auflösung die Titansäure durch Ammoniak fällt, und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss abdampft, wodurch man das Alkali als Chlorid erhält. In den trockenen titansauren Alkalien findet man das Alkali noch leichter, wenn man dieselben mit Chlorammonium mengt, das Gemenge bis zur Verflüchtigung desselben glüht, und die ganze Operation noch einmal wiederholt. Wenn man die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Titansäure ungelöst, und es löst sich das alkalische Chlormetall auf.

In vielen titansauren Verbindungen kann man bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege die Gegenwart der Titansäure, so wie auch manchmal die Gegenwart der mit ihr verbundenen Basen leicht übersehen. Dies ist besonders der Fall, wenn sie mit solchen Basen verbunden ist, die aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ebenfalls wie sie selbst durch Alkalien gefällt werden. Sind diese Basen von der Art, dass sie aus ihrer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können, so trennt man sie am besten durch dieses Mittel von der Titansäure; in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man dann

leicht die Gegenwart der Titansäure. Sind die Basen hingegen von der Art, dass sie nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie z. B. das Eisenoxydul und Eisenoxyd, mit welchen die Titansäure sehr häufig in der Natur vorkommt, so geht es zwar häufig an, dass man bei qualitativen Analysen die Titansäure aus der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure durchs Kochen fällt, und sie dann weiter untersucht; wenn aber nur kleine Mengen von Titansäure in der Verbindung enthalten sind, so werden sie durchs Kochen nicht mehr aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung, sondern nur aus der schwefelsauren niedergeschlagen. Man muss dann zu der Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure die Auflösung einer nicht flüchtigen organischen Substanz setzen, wodurch sowohl die Titansäure, als auch die meisten Basen, wie man aus dem Vorhergehenden wird ersehen haben, die Eigenschaft verlieren, durch Alkalien gefällt zu werden. Hierzu passt am besten eine Auflösung von Weinsteinsäure. Wenn diese hinzugesetzt worden ist, übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch nun nichts, weder die Titansäure, noch die Base niedergeschlagen wird, und fällt aus dieser ammoniakalischen Lösung das Metalloxyd durch Schwefelammonium als Schwefelmetall. In der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Gegenwart der Titansäure nur dadurch finden, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft, und die trockene Masse so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis die ammoniakalischen Salze verjagt und alle Kohle der Weinsteinsäure verbrannt ist. Es bleibt dann die Titansäure zurück. Das Verbrennen geschieht, wenn man eine grofse Menge der trockenen Masse erhalten hat, am besten in einer kleinen Platinschale, die man in die Muffel eines kleinen Probirofens stellt; bei kleineren Mengen kann dies in einem Platintiegel geschehen.

Wenn aber die Base, mit welcher die Titansäure verbunden ist, sich durch Schwefelammonium nicht in ein unlösliches Schwefelmetall verwandeln lässt, so ist die Trennung derselben von der Titansäure, selbst für qualitative Untersuchungen, oft mit der gröfsten Schwierigkeit verbunden, zumal da die Titansäure in Verbindung mit einigen Basen manche Eigenschaften erhält, die sie sonst nicht hat. Dies ist vorzüglich der Fall bei der Verbindung der Titansäure mit Zirconerde,

welche auch in der Natur vorkommt. Hat man diese Verbindung in Schwefelsäure aufgelöst, und erhitzt sie bis zum Kochen, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, so wird dadurch wenig oder gar keine Titansäure gefällt, obgleich die Titansäure aus einer verdünnten schwefelsauren Auflösung, wenn sie allein darin enthalten ist, durchs Kochen vollständig gefällt wird. In einer Auflösung beider Substanzen entsteht durch eine Auflösung von Kaliumeisencyanür gleichfalls gar keine Fällung. Die Zirconerde kann auch selbst aus einer solchen Auflösung durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht frei von Titansäure gefällt werden, obgleich eine Auflösung von reiner Titansäure durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali nicht gefällt wird, wenn sie viel freie Säure enthält. Die einzige Methode, deren man sich bedienen kann, um bei einer qualitativen Untersuchung beide von einander so zu trennen, dass sie einzeln geprüft werden können, ist eine von Berzelius angegebene. Man fällt nach dieser beide aus der Auflösung durch Ammoniak, glüht den Rückstand, und schmelzt ihn in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser digerirt, und die dadurch ungelöste Verbindung von Titansäure und Zirconerde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Diese löst vorzüglich nur Zirconerde auf, während die Titansäure ungelöst zurückbleibt.

Von Basen, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, wie Thonerde und Beryllerde, muss man die Titansäure durch dieses Reagens zu trennen suchen; sind aber die Basen unlöslich in einer Auflösung von Kali, so muss man versuchen, die Titansäure durchs Kochen, besonders aus der schwefelsauren Auflösung von ihnen zu scheiden, was in allen Fällen, wo es angeht, die beste Methode bleibt.

Durch das Löthrohr erkennt man die Titansäure und die Verbindungen der Titansäure mit solchen Basen, welche die Flüsse nicht färben, daran, dass sie, in Phosphorsalz aufgelöst, dem Glase, wenn sie längere Zeit damit in der inneren Flamme behandelt werden, eine blaue, oder vielmehr violette Farbe mittheilen, die sich erst deutlich nach der vollständigen Abkühlung zeigt; so lange das Glas heifs ist, ist es gelblich. Durch eine sehr grofse Menge von Titansäure erscheint das Glas in der inneren Flamme nach dem Abkühlen fast undurchsichtig; es wird dabei aber nicht emailartig. Bei manchen titan-

sauren Verbindungen wird ein anhaltendes Blasen mit der inneren Flamme erfordert, um nach der Abkühlung die blaue Färbung der Perle zu erhalten. Die Erzeugung der blauen Perle gelingt dann besser auf Kohle als auf Platindraht. In der äufseren Flamme verschwindet die blaue Farbe der Perle und sie wird dann fast farblos, wenigstens nach dem Erkalten. Enthält die Titansäure Eisen, so bekommt die Perle in der inneren Flamme nach dem Erkalten eine braunrothe Farbe. Ist der Eisengehalt bedeutend, so ist die Farbe nach dem Erkalten blutroth. Wird ein solches Glas auf Kohle mit metallischem Zinn behandelt, so glückt es oft, wenn der Titangehalt nicht zu unbedeutend ist, die violette Farbe hervorzubringen. — Mit Borax bildet die Titansäure in der äufseren Flamme ein farbloses Glas, das durch Flattern milchweifs wird. Durch die innere Flamme wird das Glas gelb, und durch längeres Blasen erhält es nach dem Erkalten eine violette, und bei gröfseren Mengen von Titansäure eine dunkelschwarzblaue Farbe; durch erneuertes Erhitzen wird das Glas lichtblau und emailartig. Mehrere titansaure Verbindungen, wie der in der Natur vorkommende Titanit (Sphen), geben in der inneren Flamme mit Borax kein blaues Glas, sondern nur mit Phosphorsalz. — Mit Soda schmilzt die Titansäure auf der Kohle unter Brausen zu einem gelben Glase, das beim Erkalten weifsgrau und undurchsichtig wird. Die Titansäure wird auf Kohle nicht reducirt. Man kann daher kleine Mengen von Zinnoxyd in der Titansäure finden, wenn man dieselbe mit Soda auf Kohle im Reductionsfeuer behandelt, und durch Abschlämmen die Kohle mit der nicht reducirten Titansäure vom reducirten Zinne trennt. Wenn die Titansäure Eisenoxyd enthält, so ist es gut, dies vor der Behandlung mit dem Löthrohr abzuscheiden, oder durch einen geringen Zusatz von Borax zur Soda die Reduction desselben zu verhindern. — Mit salpetersaurer Kobaltsolution erhitzt, wird die Titansäure gelblichgrün, aber nicht so schön wie das Zinkoxyd. (Berzelius.)

Die Titansäure lässt sich dadurch, dass sie mit Phosphorsalz nur in der inneren Flamme eine blaue oder violette Farbe giebt, nicht mit den Oxyden des Mangans und des Kobalts verwechseln, da die ersteren nur in der äufseren Flamme, die letzteren aber sowohl in der äufseren, als auch in der inneren Flamme dem Phosphorsalze violette oder blaue Farben mittheilen.

Die Titansäure unterscheidet man also von anderen Substanzen sehr gut dadurch, dass, wenn sie aus ihren sauren Auflösungen durchs Kochen gefällt worden ist, sie dann fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure wird; ferner dadurch, dass sie durch Zink in ihren Auflösungen und im gefällten Zustande eine blaue Farbe annimmt, so wie auch durch ihr Verhalten gegen Galläpfelaufguss, endlich aber auch durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Hierdurch lässt sich wenigstens die Titansäure auch meistentheils in solchen Verbindungen erkennen, deren andere Bestandtheile schwieriger zu entdecken sind.

Die Gegenwart von nicht-flüchtigen organischen Substanzen, besonders von Weinsteinsäure, verhindert die Fällung der Titansäure aus der Auflösung ihrer Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure durch Alkalien gänzlich. Wird zu einer Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure, die möglichst wenig von letzterer enthält, Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht ein starker Niederschlag von weinsteinsaurer Titansäure, die nur in vieler hinzugesetzter verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Wird der Niederschlag beim Ausschluss der Luft geglüht, so wird er schwarz, und metallisch glänzend; beim Zutritt der Luft lässt er sich schwer weifs brennen. Aus der Auflösung des Niederschlages in Chlorwasserstoffsäure wird durchs Kochen die Titansäure gefällt; Galläpfelaufguss bringt in derselben einen Niederschlag hervor, der etwas lichter ist, als bei Abwesenheit von Weinsteinsäure.

XLI. Tantal, Ta.

Das metallische Tantal, durch Erhitzung des Tantalchlorids in Ammoniakgas erhalten, bildet schwarze Rinden, die vom Wasser nicht verändert werden. An der Luft erhitzt verbrennt es unter starker Feuererscheinung zu weifser Tantalsäure. Von Salpetersäure, und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht angegriffen, auch nicht beim Kochen, wohl aber schon in der Kälte sehr leicht und unter Entbindung von rothen Dämpfen von einer Mengung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

Tantalsäure, $\dddot{\mathrm{T}}\mathrm{a}$.

Die Tantalsäure ist ein weifses Pulver, das, wenn es erhitzt wird, die weifse Farbe behält, oder nur einen sehr entfernten Stich ins Gelbliche annimmt. Ist sie durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wassers als Hydrat, welches auch weifs ist, erhalten worden, so zeigt sie beim Glühen eine starke Lichterscheinung, was nicht der Fall ist, wenn sie durch Glühen aus der schwefelsauren Verbindung erhalten wird.

Das der Tantalsäure entsprechende Chlorid ist von festem Aggregatzustande, gelblich, flüchtig, und zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbar. An der atmosphärischen Luft stöfst es Dämpfe von Chlorwasserstoff aus, zerfliefst aber nicht durch Anziehung von Feuchtigkeit. Frisch bereitet zischt es, wenn es mit Wasser übergossen wird; es zerfällt dadurch in Tantalsäurehydrat und in Chlorwasserstoffsäure, welche zwar in der Menge, die gebildet worden ist, nichts von jener auflöst, aber damit eine opalisirende Flüssigkeit bildet, aus welcher das Tantalsäurehydrat durchs Filtriren schwer zu trennen ist, auch wenn das Ganze gekocht wird. — Wird aber das Tantalchlorid mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so löst es sich schon in der Kälte zu einer trüben Flüssigkeit auf, welche nach längerer Zeit zu einer opalisirenden ziemlich steifen Gallerte gerinnt. Kaltes Wasser löst aus derselben nur Spuren von Tantalsäure auf, die auch nach dem Kochen aufgelöst bleiben. Wird das Tantalchlorid kochend mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst es sich nicht vollständig darin auf, und nach dem Erkalten bildet die Auflösung keine Gallerte. Setzt man darauf Wasser hinzu, so löst sich Alles zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf, die durchs Kochen nicht stärker getrübt wird.

Wird die Auflösung eines tantalsauren Alkali's mit einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure versetzt, so löst sich die zuerst abgeschiedene Tantalsäure zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auf. Aus dieser Auflösung fällt Ammoniak die Tantalsäure gänzlich.

Die geglühte Tantalsäure und die geglühten tantalsauren Alkalien sind in Chlorwasserstoffsäure und in den Sauerstoffsäuren ganz unlöslich.

Wird Tantalchlorid mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich ohne Wärme Chlorwasserstoffgas,

und es löst sich in der Kälte oder bei sehr geringer Erwärmung zu einer nicht völlig klaren Flüssigkeit auf. Wird diese gekocht, so trübt sie sich stark, und gerinnt beim Erkalten zu einer weifsen opalisirenden Gallerte. Wird sie mit Wasser verdünnt, so löst das saure Wasser nur Spuren von Tantalsäure, und wird das Ganze gekocht, fast gar nichts von derselben auf. — Wird Schwefelsäure zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Tantalchlorids gesetzt, so bringt dieselbe schon in der Kälte nach einiger Zeit einen voluminösen Niederschlag hervor. Auch wenn man eine Auflösung eines tantalsauren Alkali's in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst hat, so fällt verdünnte Schwefelsäure aus einer solchen Auflösung Tantalsäure, ganz vollständig aber wird die Ausscheidung derselben dadurch nicht bewirkt.

Geglühte Tantalsäure, auch tantalsaure Alkalien werden durchs Digeriren und Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nicht aufgelöst. Auch durch Digeriren und starkes Erhitzen der tantalsauren Alkalien mit saurem schwefelsauren Ammoniak, zu dem eine bedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt, und in welcher dasselbe aufgelöst worden ist, wird keine Auflösung, wohl aber eine Zersetzung bewirkt. Wird aber die geglühte Tantalsäure oder die geglühten tantalsauren Alkalien mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, so lösen sie sich durch Schmelzen in dem Salze auf. Nur wenn die Tantalsäure längere Zeit der heftigsten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, wodurch sie in ein grobes krystallinisches Pulver verwandelt wird, widersteht ein kleiner Theil hartnäckig der Auflösung im schmelzenden zweifach-schwefelsauren Kali; aber nach sehr feiner Pulverisirung löst er sich endlich auf. Durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit kochendem Wasser bleibt die Tantalsäure mit Schwefelsäure verbunden ungelöst zurück.

Wird Tantalchlorid mit einer Auflösung von Kalihydrat erhitzt, so wird es zum Theil aufgelöst; aber eine Auflösung von kohlensaurem Kali ist nicht im Stande, Tantalsäure aus dem Tantalchlorid aufzulösen, auch wenn es damit gekocht wird.

Wird geglühte Tantalsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst sie sich zu einer klaren Masse darin auf. Die Masse ist, wenn das Schmelzen nicht zu kurze Zeit gedauert,

und eine gehörige Menge von Kalihydrat angewandt wurde, im Wasser ganz auflöslich.

Wird hingegen geglühte Tantalsäure mit Natronhydrat auf ähnliche Weise zusammengeschmolzen, so bekommt man keine klare, sondern eine undurchsichtige trübe Masse; es bildet sich beim ferneren Schmelzen ein unauflöslicher Bodensatz, der in keinem Ueberschuss des Alkali's auflöslich ist. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses das überschüssige Natron auf, und es bleibt ein weifser Bodensatz ungelöst. Die abgegossene Natronauflösung enthält keine Spur von Tantalsäure, wenn nicht zu viel Wasser angewandt worden war. Uebergiefst man aber, nach Abscheidung der Natronauflösung, das Ungelöste mit neuem Wasser, so löst es sich darin gewöhnlich zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf. Diese enthält eine Auflösung von tantalsaurem Natron, welche in einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat ganz unauflöslich ist. Wird sie daher mit der zuerst erhaltenen Natronauflösung vermischt, so trübt sie sich sogleich, und es scheidet sich tantalsaures Natron ab. Geschieht die Vermischung äufserst langsam und vorsichtig, so kann man Krystalle des tantalsauren Natrons erhalten, welche sich an den Wänden des Gefäfses absetzen.

Schmelzt man Tantalsäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron, so wird aus letzterem Kohlensäure ausgetrieben, aber es ist nicht gut möglich, den Punkt zu treffen, bei welchem die Kohlensäureentwicklung ganz aufhört. Ist die Tantalsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen worden, so löst sich die geschmolzene Masse nicht vollkommen in Wasser auf, indem viel von einem sauren tantalsauren Kali ungelöst zurückbleibt, und ein neutrales Salz aufgelöst wird. Das Aufgelöste ist schwer vom Ungelösten zu trennen, indem letzteres leicht trübe durchs Filtrum geht. Hat man die Auflösung etwas erhitzt, so lässt sie sich klären, aber setzt man die klare Flüssigkeit der Luft aus, so trübt sie sich von Neuem, indem durch die Kohlensäure der Luft wiederum saures tantalsaures Kali abgeschieden wird. Längeres Kochen beim Zutritt der Luft befördert die Ausscheidung desselben, so dass man dadurch endlich alle Tantalsäure als saures Salz aus der Auflösung gewinnt. Dampft man die klare Flüssigkeit beim Ausschluss der Luft ab, so kann das tantalsaure Kali krystallisirt erhalten werden, aber es enthält immer sehr viel kohlensaures Kali, von welchem es vollkommen zu trennen, nicht möglich ist. Erhitzt man die abgedampfte

Masse etwas stark, und übergiefst sie nach dem Erkalten mit Wasser, so löst dasselbe fast kein oder nur Spuren vom tantalsauren Kali auf; fast die ganze Menge der Tantalsäure bleibt als saures Salz ungelöst zurück.

Ist die Tantalsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so löst sich ebenfalls die geschmolzene Masse nicht vollständig, sondern mit Hinterlassung von vielem sauren tantalsauren Natron auf, auch wenn das Schmelzen sehr lange fortgesetzt worden ist. Zuerst löst Wasser aus der geschmolzenen Masse fast nur kohlensaures Natron auf, und die Auflösung enthält sehr wenig tantalsaures Natron, das in einer Auflösung von kohlensaurem Natron fast, doch nicht ganz so unlöslich ist, wie in einer Auflösung von Natronhydrat. Anfänglich läuft die Auflösung des neutralen tantalsauren Natrons trübe und opalisirend durchs Filtrum; wenn sich aber das saure Salz gut abgesetzt hat, so ist die durchgelaufene Flüssigkeit klar. Setzt man sie jedoch der Luft aus, so trübt sie sich von selbst. Vermischt man sie vorsichtig mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so trübt sie sich nach einiger Zeit, und an den Wänden des Gefäfses setzen sich Krystalle von tantalsaurem Natron an. Dampft man die Auflösung des tantalsauren Natrons bis zur Trockniss ab, so löst sich die getrocknete Masse nicht mehr vollständig in Wasser auf, sondern hinterlässt saures tantalsaures Natron ungelöst.

Leitet man durch eine Auflösung von tantalsaurem Alkali Kohlensäuregas, so wird aus derselben saures tantalsaures Alkali ausgeschieden, und die Tantalsäure wird gänzlich als solches aus der Auflösung gefällt. Das ausgeschiedene saure Salz unterscheidet sich von dem auf andere Weise erhaltenen durch sein äufseres Ansehn. Es bildet einen voluminösen Niederschlag, ähnlich der gefällten Thonerde. Nach dem Trocknen bildet es eine hornartige Masse. Kocht man das ausgeschiedene Salz im feuchten Zustande mit einer Auflösung von Kalihydrat, so wird das Meiste davon, aber nicht Alles, aufgelöst. Auch mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali gekocht, löst sich viel von dem sauren Salze auf, ohne dass dabei ein Brausen von ausgetriebener Kohlensäure bemerkt werden kann. Auch eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Natron kann beim Kochen viel von dem Salze auflösen, aber in Ammoniak ist es ganz unlöslich.

Wird die Auflösung eines tantalsauren Alkali's mit einer

Auflösung von Chlorammonium versetzt, so wird nach nicht sehr langer Zeit die Tantalsäure gänzlich aus der Auflösung gefällt. Bei einem Ueberschuss des Salmiaks senkt sich der Niederschlag gut, und lässt sich gut filtriren. Der Niederschlag besteht aus Tantalsäurehydrat, das kleine Mengen von Ammoniak und dem feuerbeständigen Alkali enthält, mit welchem die Tantalsäure verbunden war. Enthält die Auflösung des tantalsauren Alkali's kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron, und zwar so viel, dass in der verdünnten Auflösung durch kohlensaures Natron keine Fällung entstehen kann, so wird in einer solchen Auflösung die Fällung durch Chlorammonium verhindert. Man muss alsdann lange kochen, um das kohlensaure Alkali zu zersetzen, oder wenigstens Alles lange stehen lassen, wenn eine Fällung sich zeigen soll. Setzt man zu dem Niederschlage, der durch Chlorammonium entstanden ist, kohlensaures Alkali, so wird er aufgelöst, entsteht aber bei längerem Stehen, wenn genug Chlorammonium vorhanden war, von selbst wieder, und die Tantalsäure wird dann ganz gefällt. Auch wenn eine Auflösung von tantalsaurem Kali noch Kalihydrat enthält, so kann durch Chlorammonium nach längerem Stehen alle Tantalsäure gefällt werden.

Schwefelsaures Ammoniak bringt dieselben Fällungen wie Chlorammonium hervor. Sie verhalten sich auch gegen kohlensaure Alkalien auf dieselbe Weise.

Durch Schwefelammonium wird die Tantalsäure nicht verändert.

Die Auflösungen der neutralen tantalsauren Salze, namentlich die des tantalsauren Natrons, bringen in Auflösungen von Chlorbaryum und von Chlorcalcium in Wasser und in Auflösungen ammoniakalischer Salze unlösliche Niederschläge von tantalsaurer Baryterde und Kalkerde hervor.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch die Auflösung eines neutralen tantalsauren Alkali's, namentlich durch die des tantalsauren Natrons, ein weifser Niederschlag hervorgebracht, der in der kochenden Auflösung etwas, aber nicht völlig auflöslich ist. Setzt man zu dem Niederschlage sehr wenig Ammoniak, so wird er braun, durch mehr Ammoniak erfolgt eine vollständige Auflösung.

Durch eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul wird ein gelblichweifser Niederschlag

gefällt, der durchs Erwärmen schwarz wird. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt aber keine Fällung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der tantalsauren Alkalien, nachdem sie höchst schwach sauer gemacht worden sind, einen gelben Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt darin eine weifse Fällung. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb.

Wird die Auflösung der tantalsauren Alkalien durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfelaufguss in der Flüssigkeit einen lichtgelben Niederschlag. Es entsteht dieselbe Fällung, wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder wenn durch Schwefelsäure ein dicker weifser Niederschlag von Tantalsäure sich gefällt hat; letzterer nimmt durch Galläpfelaufguss nach einiger Zeit dieselbe lichtgelbe Farbe an. Ist sehr wenig Tantalsäure in der Flüssigkeit vorhanden, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. Freie Alkalien lösen die Fällung auf; sie entsteht selbst nicht in den Auflösungen der neutralen alkalischen Salze, sondern erst nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.

Tantalsaures Alkali, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, giebt, wenn man metallisches Zink hinzufügt, keine blaue Farbe. Auch nach einem Zusatze von Schwefelsäure entsteht keine, oder nur eine sehr undeutliche blaue Farbe. Wenn man aber Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure löst, und darauf Wasser und metallisches Zink hinzufügt, so erhält man eine schöne blaue Farbe. Die blaue Farbe geht auch nach längerer Zeit nicht ins Braune über, aber die blaue Säure wird bald wieder weifs. Auch wenn Tantalchlorid in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und zur Auflösung wenig Wasser hinzugefügt wird, entsteht darin durch Zink die blaue Farbe; sie entsteht aber nicht beim Zusetzen von vielem Wasser, und dann kann selbst Schwefelsäure sie nicht recht deutlich hervorbringen.

Die tantalsauren Alkalien sind durch Säuren, namentlich durch concentrirte Schwefelsäure, beim Erhitzen, vollständig zersetzbar. Die Säure nimmt das Alkali auf, und lässt die Tantalsäure ungelöst zurück.

Werden tantalsaure Alkalien, namentlich tantalsaures Natron, stark geglüht, so werden sie zersetzt. Es wird dadurch Alkali

frei, das durch das Glühen beim Zutritt der Luft kohlensauer wird. Behandelt man das geglühte Salz mit Wasser, so wird das kohlensaure Alkali aufgelöst, und es bleibt ein saures Salz der Tantalsäure ungelöst, das der Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen hartnäckig widersteht, und durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak zu zersetzen ist. Saure tantalsaure Alkalien hingegen werden durch Glühen nicht auf diese Weise zersetzt.

Erhitzt man die Tantalsäure in starkem Kohlenfeuer, während man Wasserstoffgas darüber strömen lässt, so bleibt sie weifs.

Wird Tantalsäure in starkem Kohlenfeuer in einem Strome von getrocknetem Ammoniakgase geglüht, so wird sie unter Bildung von sehr geringen Mengen von Wasser, nur grau, und nur wenig reducirt.

Behandelt man die Tantalsäure in starkem Kohlenfeuer mit Schwefelwasserstoffgas, so wird sie schwach grau und es verflüchtigen sich Spuren von Schwefel; es kann aber dabei kein gebildetes Wasser bemerkt werden. Chlortantal wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas nicht geschwärzt, wohl aber unter Abscheidung von Chlorwasserstoffgas beim Erhitzen in schwarzes Schwefeltantal verwandelt.

Wird Schwefeltantal mit trockenem Chlorgas behandelt, so wird es in der Kälte leicht angegriffen, obgleich nicht ganz vollständig zersetzt; nur durchs Erhitzen geschieht eine vollständige Zerlegung.

Wird tantalsaures Natron durch starkes Kohlenfeuer zur starken Rothgluth gebracht, während ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wird, so bleibt es weifs; aber der Natrongehalt desselben wird in wasserstoffschweflichtes Schwefelnatrium verwandelt, und lässt sich durch Wasser von der unzersetzten Tantalsäure trennen. — Saures tantalsaures Natron wird bei der Rothglühhitze nicht durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Wasserstoffgas verändert und bleibt weifs.

Vor dem Löthrohre verändert sich die Tantalsäure nicht. In Phosphorsalz löst sie sich in grofser Menge zu einem klaren farblosen Glase auf. In der inneren Flamme erleidet dasselbe keine Veränderung. Nach einem äufserst starken Zusatz von Tantalsäure, und nur nach sehr langem Blasen nimmt es eine äufserst schwach hellgelbe Farbe an, die indessen sehr wenig bemerkbar ist, und beim Erkalten verschwindet. Ein Zusatz,

von Eisenvitriol macht die Perle in der inneren Flamme nicht blutroth. — Mit Borax giebt die Tantalsäure, wenn sie in kleiner Menge darin aufgelöst wird, auf Platindraht ein klares farbloses Glas, das auch nicht unklar geflattert werden kann. Setzt man eine gröfsere Menge von Tantalsäure zu dem Boraxglase, so wird dieselbe klar aufgelöst, aber das Glas kann unklar geflattert werden. Durch anhaltendes Blasen kann aber das emailweifse unklar geflatterte Glas wiederum klar werden, und beim Erkalten klar bleiben. Durch einen gröfseren Zusatz von Tantalsäure zum Boraxglase wird das Glas unklar. In der inneren Flamme wird die Farbe desselben nicht verändert. — Mit Soda auf Kohle zusammengeschmolzen, bewirkt die Tantalsäure ein Brausen, schmilzt nicht zu einer Perle, und kann nicht reducirt werden. Man findet eine geringe Einmengung von Zinnoxyd in der Tantalsäure, wenn man dieselbe im Reductionsfeuer mit Soda auf Kohle behandelt; durch Abschlämmen der Kohle und der nicht reducirten Tantalsäure erhält man metallisches Zinn. Es ist hierbei aber nothwendig, zur Soda eine geringe Menge von Borax zu setzen.

Die Tantalsäure unterscheidet sich also von allen Oxyden, von denen im Vorhergehenden gehandelt worden ist, dadurch, dass sie im geglühten Zustande in Chlorwasserstoffsäure, selbst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ganz unlöslich ist, so wie auch dass sie mit einem Ueberschuss von zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, zwar in diesem Salze durch Schmelzen auflöslich ist, aber mit Schwefelsäure verbunden, durch Wasser aus der geschmolzenen Masse vollständig ausgeschieden werden kann. Die meiste Aehnlichkeit hat die geglühte Tantalsäure mit der geglühten Titansäure. Von dieser aber unterscheidet sich die Tantalsäure nicht nur durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, sondern auch dadurch, dass die geglühte Titansäure, fein gepulvert, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sich auflöst, und auch durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali eine geschmolzene Masse bildet, die in vielem kalten Wasser ganz auflöslich ist, wenn das Schmelzen nur hinlänglich lange Zeit gedauert hat.

Hat man aber ein Gemenge von Tantalsäure und Titansäure zu untersuchen, so ist es oft schwer, die Gegenwart von beiden Säuren richtig zu erkennen. Vor dem Löthrohre mit Flüssen be-

handelt, zeigt dieses Gemenge vorzüglich nur die Reactionen der Titansäure, und es ist möglich, die Gegenwart bedeutender Mengen von Tantalsäure leicht zu übersehen. Schmelzt man ein solches Gemenge mit saurem schwefelsauren Kali im Platintiegel, so löst sich die geschmolzene Masse nicht vollständig in kaltem Wasser auf, indem schwefelsaure Tantalsäure ungelöst zurückbleibt; schmelzt man es aber mit Kalihydrat im Silbertiegel, so löst sich ebenfalls die geschmolzene Masse nicht vollständig im Wasser auf, indem dann der gröfste Theil der Titansäure ungelöst zurückbleibt. Die unzweideutigste Art hingegen, sich von der Gegenwart der Titansäure in der Tantalsäure zu überzeugen, ist folgende: Man mengt sie mit einem grofsen Ueberschuss von reinem Zucker, und glüht das Ganze, wodurch man ein Gemenge der metallischen Säuren mit vieler Kohle erhält. Man legt dies in eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, und bringt auch vor das Gemenge reine aus Zucker bereitete Kohle. Die Glasröhre wird in einen Ofen gelegt, in welchem sie durch Kohlenfeuer bis zum Glühen erhitzt werden kann. Ueber das kalte, und darauf erhitzte Gemenge leitet man zuerst einen Strom von sehr gut getrocknetem Kohlensäuregas, um alle atmosphärische Luft und Feuchtigkeit zu entfernen, worauf man sehr gut getrocknetes Chlorgas längere Zeit über das erkaltete Gemenge strömen lässt. Dann bringt man zuerst die Schicht der reinen Kohle zum Glühen, und darauf das Gemenge der metallischen Säure mit Kohle. Es bildet sich nur gelbes Tantalchlorid von festem Aggregatzustande, wenn die Tantalsäure rein war; enthielt sie indessen Titansäure, so wird zu gleicher Zeit auch flüssiges Titanchlorid gebildet, das durch die Eigenschaft, an der Luft sehr stark zu rauchen, sich charakterisirt.

Enthielt die Tantalsäure Zinnoxyd, dessen Gegenwart man übrigens schon durch das Löthrohr in derselben entdecken kann (S. 296), so bleibt, wenn sie mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen worden ist, dasselbe mit der Tantalsäure ungelöst, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird. Wird das Ungelöste mit Schwefelammonium digerirt, so löst sich die Tantalsäure nicht auf, das Zinnoxyd aber wird als Schwefelzinn aufgelöst, und kann aus der Auflösung durch Uebersättigung mit einer verdünnten Säure erhalten und durch Glühen beim Zutritt der Luft in Zinnoxyd verwandelt werden. Wird eine Tantalsäure, die Zinnoxyd enthält, mit Kohle und Chlorgas auf die oben angeführte Weise behandelt, so erhält man neben

festem Tantalchlorid flüssiges Zinnchlorid, das auch an der Luft raucht, aber nicht so stark wie Titanchlorid.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren, und auch von Oxalsäure verändert das Verhalten der Tantalsäure oft bedeutend. Sie wird von mehreren derselben in bedeutender Quantität aufgelöst, und in diesen Auflösungen werden durch Ammoniak keine Fällungen bewirkt. Auch Galläpfelaufguss erzeugt oft in diesen sauren Auflösungen nicht den charakteristischen Niederschlag.

XLII. Pelop, Pp.

Das Pelop bildet im metallischen Zustande metallische Krusten von schwarzer Farbe. Es hat Aehnlichkeit mit dem metallischen Tantal. An der Luft erhitzt brennt es mit Feuererscheinung, und verwandelt sich in Pelopsäure. Es löst sich leicht in der Kälte unter Ausstofsung von rothen Dämpfen in einem Gemenge von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure. Von Salpetersäure und von Königswasser wird es selbst beim Kochen nicht angegriffen.

Pelopsäure, $\ddot{P}p$.

Die Pelopsäure ist ein weifses Pulver, das während des Erhitzens eine gelbliche Farbe annimmt, die aber beim Erkalten vollständig verschwindet. Auch das Hydrat, das durch Zersetzung des Chlorids durch Wasser entsteht, ist von weifser Farbe. Wird es geglüht, so zeigt sich während des Glühens eine Lichterscheinung. Die aus der schwefelsauren Verbindung erhaltene Pelopsäure zeigt diese Lichterscheinung nicht.

Das der Pelopsäure entsprechende Chlorid ist fest, von etwas gelberer Farbe als das Tantalchlorid, mit welchem es sonst viele Aehnlichkeit hat, flüchtig, und zu einer gelben Flüssigkeit schmelzbar. An der Luft stöfst es Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus, zerfliefst aber nicht. Gewöhnlich bildet sich neben dem Pelopchlorid ein Acichlorid, das durch Erhitzung in flüch-

tiges gelbes Pelopchlorid, und in nicht flüchtige Pelopsäure zerfällt. Frisch bereitet, zischt das Pelopchlorid, wenn es mit Wasser übergossen wird; es zerfällt dadurch in Pelopsäurehydrat und in Chlorwasserstoffsäure, welche in der Menge, in welcher sie sich hierbei bildet, eine sehr geringe Spur von Pelopsäure auflöst. Durchs Kochen sondert sich das Pelopsäurehydrat ab, aber nicht in coagulirten Flocken; es lässt sich schwer filtriren. Wird Pelopchlorid mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst es sich darin auf; die Auflösung trübt sich nach längerer Zeit und gerinnt. In Wasser ist das Ganze nicht vollkommen auflöslich; die filtrirte Auflösung ist opalisirend, und enthält viel Pelopsäure, die aus der Flüssigkeit durchs Kochen fast ganz gefällt wird. Kocht man dagegen das Pelopchlorid mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine unklare Auflösung, die nicht zu einer Gallerte gerinnt. Setzt man zu derselben Wasser, so bildet dasselbe damit eine klare Flüssigkeit, die durchs Kochen nicht getrübt wird.

Wird die Auflösung eines pelopsauren Alkali's mit einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die anfangs gefällte Pelopsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst. Aus dieser Auflösung fällt Ammoniak die Pelopsäure, aber nicht vollständig.

Geglühte Pelopsäure und geglühte pelopsaure Alkalien sind in Chlorwasserstoffsäure und in Sauerstoffsäuren ganz unauflöslich.

Wird das Pelopchlorid mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so löst es sich in derselben auf; die Auflösung trübt sich durchs Kochen, und bildet beim Erkalten eine Gallerte, die nicht so steif ist wie die, welche durch Tantalchlorid unter ähnlichen Umständen hervorgebracht wird. Wird dieselbe mit Wasser verdünnt, so löst sich im sauren Wasser ein Theil der Pelopsäure auf; wird aber das Ganze gekocht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit fast nichts von derselben. — Setzt man Schwefelsäure zu einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Pelopchlorids, so entsteht keine Fällung in der Kälte, wohl aber beim Kochen. Fügt man zu einer Auflösung eines pelopsauren Alkali's in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure, so wird durch dieselbe die Pelopsäure beim Kochen gänzlich gefällt.

Geglühte Pelopsäure und auch pelopsaure Alkalien werden nicht von concentrirter Schwefelsäure durchs Kochen auf-

gelöst. Wird sie aber mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, so löst sie sich in demselben auf; die erkaltete Masse ist nicht krystallinisch. Durch Behandlung mit Wasser, besonders mit kochendem, bleibt die Pelopsäure mit Schwefelsäure verbunden ungelöst zurück. Digerirt man die pelopsauren Alkalien mit saurem schwefelsauren Ammoniak, zu dem eine bedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, und erhitzt so stark, dass ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt, so erhält man einen klaren dicken Syrup, der sich klar und vollständig in kaltem Wasser auflöst. Wird die Auflösung indessen gekocht, so scheidet sich die Pelopsäure als voluminöse Masse vollständig ab.

Wird Pelopchlorid mit einer Auflösung von Kalihydrat erhitzt, so wird von demselben mehr aufgelöst als vom Tantalchlorid. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst eine nicht unbedeutende Menge von Pelopsäure aus dem Pelopchlorid beim Kochen auf.

Wird geglühte Pelopsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel zusammengeschmolzen, so löst sie sich darin zu einer klaren Masse auf, die auch im Wasser auflöslich ist. Schmelzt man hingegen Pelopsäure mit Natronhydrat zusammen, so ist die zusammengeschmolzene Masse trübe und undurchsichtig. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so löst dieses überschüssiges Natron auf, und keine Spur von Pelopsäure. Ist dasselbe aber aufgelöst, und die Auflösung von dem unlöslichen Bodensatz abgegossen worden, so wird derselbe durch neues Wasser zu einer fast klaren, nur wenig opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst. Sie enthält eine Auflösung von pelopsaurem Natron, das in einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat unlöslich ist, und sich daher sogleich trübt, wenn sie mit der zuerst erhaltenen Natronauflösung vermischt wird. Geschieht aber die Vermischung sehr vorsichtig, so kann man Krystalle von pelopsaurem Natron erhalten, welche sich an den Wänden des Gefäſses absetzen.

Schmelzt man Pelopsäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron, so wird aus diesen Kohlensäure ausgetrieben, aber es ist, wie bei der Tantalsäure, nicht gut möglich den Punkt zu treffen, bei welcher die Kohlensäureentwicklung endlich ganz aufhört. Ist die Pelopsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen worden, so löst sich die geschmolzene Masse nicht vollständig in Wasser auf, aber sie hinterlässt weit weniger saures Salz ungelöst, als unter gleichen Umständen

das tantalsaure Kali (S. 291). Die filtrirte Auflösung kann sich auch von selbst beim Zutritt der Luft trüben, aber weit langsasamer, als die des tantalsauren Kali's. Concentrirt man indessen die Auflösung des pelopsauren Kali's durchs Abdampfen, so trübt sie sich fast gar nicht; man kann sie selbst bis zur Trockniss abdampfen, und die abgedampfte Masse ziemlich stark erhitzen, und man erhält dennoch durch Wasser wieder eine fast klare Auflösung. Es unterscheidet sich hierdurch das pelopsaure Kali wesentlich von dem tantalsauren Kali (S. 291).

Hat man Pelopsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so löst Wasser aus der geschmolzenen Masse fast nur kohlensaures Natron auf, in welcher Auflösung das pelopsaure Natron fast unlöslich oder sehr wenig auflöslich ist. Giefst man die Auflösung des kohlensauren Natrons von dem Ungelösten ab, und behandelt dies mit neuem Wasser, so löst dasselbe das pelopsaure Natron auf, aber gewöhnlich mit Hinterlassung von saurem pelopsauren Natron. Die Auflösung des pelopsauren Natrons läuft trübe oder opalisirend durchs Filtrum, besonders beim Aussüfsen, aber klar, wenn man zu der Flüssigkeit oder dem Waschwasser nur wenige Tropfen von einer Auflösung von kohlensaurem Natron setzt. Nur wenn das Schmelzen der Pelopsäure mit kohlensaurem Natron sehr lange fortgesetzt worden ist, kann man es dahin bringen, dass die geschmolzene Masse, nachdem man zuerst das überschüssige kohlensaure Natron durch Wasser ausgezogen hat, vollständig in Wasser auflöslich ist. Es unterscheidet sich hierdurch die Pelopsäure von der Tantalsäure (S. 292). Setzt man die klare Auflösung des pelopsauren Natrons der Luft aus, so trübt sie sich nicht von selbst, was für sie charakteristisch ist, und wodurch sie sich von der des tantalsauren Natrons unterscheidet (S. 292). Vermischt man eine Auflösung von pelopsaurem Natron vorsichtig mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so kann man nach einiger Zeit Krystalle von pelopsaurem Natron erhalten, die sich an den Wänden des Gefäfses absetzen. Durch Kochen trübt sich die klare Auflösung des pelopsauren Natrons nicht; man kann auch die Auflösung vorsichtig bis zur Trockniss abdampfen, ohne dass sich beim Auflösen der getrockneten Masse viel saures pelopsaures Natron abscheidet; die Auflösung ist nur etwas opalisirend.

Leitet man durch die Auflösung eines pelopsauren Alkali's **Kohlensäuregas**, so bildet sich erst nach sehr langer Zeit ein Niederschlag von saurem pelopsauren Alkali, und durch sehr

langes Hindurchleiten des Kohlensäuregases kann man fast alle Pelopsäure aus der Auflösung als saures Salz fällen, das ein anderes Ansehen hat, als das auf andere Weise erhaltene saure pelopsaure Alkali. Es ist sehr voluminös, ähnelt der gefällten Thonerde, und bildet nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Wird das feuchte saure Salz mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so löst sich fast Alles darin auf, und leichter, als unter ähnlichen Umständen das durch Kohlensäure gefällte saure tantalsaure Alkali. Auch durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst sich das Meiste des gefällten Salzes beim Kochen auf; selbst in einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron ist sehr viel von dem Salze auflöslich. Mit Ammoniak längere Zeit in der Kälte digerirt, wird von dem Salze eine Spur aufgelöst.

Wird die Auflösung eines pelopsauren Alkali's mit einer Auflösung von Chlorammonium versetzt, so entsteht, wenn erstere Auflösung verdünnt war, kein Niederschlag, wohl aber in concentrirteren Auflösungen; jedoch entsteht er in diesen später, als der Niederschlag in Auflösungen tantalsaurer Alkalien durch Chlorammonium (S. 293). Die ganze Menge der Pelopsäure wird durch Chlorammonium nicht gefällt, besonders nicht in der Kälte. Durchs Kochen wird mehr gefällt, aber eine kleine Menge von Pelopsäure bleibt auch dann aufgelöst. Der Niederschlag, der leicht trübe durchs Filtrum geht, und sich nicht so gut filtriren lässt, wie der unter gleichen Verhältnissen erhaltene von Tantalsäure, besteht aus Pelopsäurehydrat, das sehr kleine Quantitäten von Ammoniak und von dem feuerbeständigen Alkali enthält, mit welchem die Pelopsäure verbunden war. Enthält die Auflösung des pelopsauren Alkali's kohlensaures Alkali, so bildet sich keine Fällung durch Chlorammonium, oder erst nach sehr langer Zeit, und dann nur eine geringe. Durchs Kochen wird dieselbe bedeutender, aber die ganze Menge der Pelopsäure wird auch dann nicht gefällt. Setzt man zu dem durch Chlorammonium entstandenen Niederschlage kohlensaures Alkali, so wird er aufgelöst. Enthält die Auflösung des pelopsauren Kali's freies Kalihydrat, so kann zwar durch Chlorammonium in derselben ein Niederschlag entstehen, aber die Pelopsäure wird nur sehr unvollständig gefällt.

Schwefelsaures Ammoniak verhält sich zu den Auflösungen der pelopsauren Alkalien wie Chlorammonium.

Durch Schwefelammonium wird die Pelopsäure nicht verändert.

Die Auflösungen der neutralen pelopsauren Salze, namentlich die des pelopsauren Natrons erzeugen in den Auflösungen von Chlorbaryum und von Chlorcalcium weifse, in Wasser und in Auflösungen ammoniakalischer Salze unlösliche Niederschläge.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch die Auflösung des pelopsauren Natrons ein weifser Niederschlag hervorgebracht, der beim Erhitzen der Flüssigkeit sich etwas, aber nicht vollständig auflöst. Durch wenig Ammoniak wird der Niederschlag braun, und durch mehr wird er vollständig aufgelöst.

Durch eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht in der Auflösung des pelopsauren Natrons ein gelblich weifser Niederschlag. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt aber darin keine Fällung hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der pelopsauren Alkalien, nachdem sie höchst schwach sauer gemacht worden sind, einen bräunlich rothen Niederschlag hervor; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist ebenfalls braun.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid erzeugt darin einen weifsen Niederschlag; die über demselben stehende Flüssigkeit ist gelb.

Wird die Auflösung der pelopsauren Alkalien durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfelaufguss einen oraniengelben Niederschlag. Derselbe entsteht sowohl, wenn die Pelopsäure in einem Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden ist, als wenn sich durch Schwefelsäure ein dicker Niederschlag von Pelopsäure gebildet hat; letzterer nimmt durch Galläpfelaufguss die oraniengelbe Farbe an. Bei Anwesenheit von sehr wenig Pelopsäure entsteht in der sauren Flüssigkeit durch Galläpfelaufguss erst nach einiger Zeit eine oraniengelbe Fällung. Freie Alkalien lösen den Niederschlag auf; er entsteht auch nicht in den Auflösungen der neutralen pelopsauren Alkalien, sondern erst nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure oder von Schwefelsäure.

Hat man zu einer Auflösung eines pelopsauren Alkali's

Chlorwasserstoffsäure und darauf metallisches Zink gefügt, so nimmt die Pelopsäure keine blaue Farbe an; sie wird nur etwas minder weifs und erhält einen Stich ins Grauliche. Nach einem Zusatz von Schwefelsäure entsteht dann sogleich eine schöne blaue Farbe. Diese wird nach einiger Zeit minder rein, wird schmutziger, aber nicht braun. Wird Pelopchlorid mit Schwefelsäure übergossen, und dann Wasser und Zink hinzugesetzt, so erhält man die blaue Farbe am schönsten. Sie erzeugt sich auch schon, wenn Pelopchlorid in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und darauf Wasser und Zink hinzugefügt wird.

Die pelopsauren Alkalien werden durch Säuren, namentlich durch concentrirte Schwefelsäure, beim Erhitzen vollständig zersetzt, und nach Behandlung mit Wasser wird aus ihnen die Pelopsäure vollständig ausgeschieden. Werden sie aber geglüht, so scheinen sie sich nicht auf ähnliche Weise wie die tantalsauren Alkalien zu zersetzen (S. 295), aber sie werden durchs Glühen in Wasser unlöslich, und selbst durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen schwer und unvollkommen zersetzt. Sie lassen sich dann nur durch mehrmaliges Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak vollständig zerlegen.

Erhitzt man die Pelopsäure in starkem Kohlenfeuer, während man Wasserstoffgas darüber strömen lässt, so wird sie schwarz, aber die Reduction, welche sie dadurch erleidet, ist nicht sehr bedeutend.

Wird die Pelopsäure in starkem Kohlenfeuer in einem Strome von getrocknetem Ammoniakgase geglüht, so wird sie unter Bildung von vielem Wasser schwarz, und fast ganz reducirt.

Erhitzt man Pelopsäure in einem starken Kohlenfeuer mit Schwefelwasserstoffgas, so wird sie unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel langsam in Schwefelpelop von schwarzer Farbe verwandelt. Chlorpelop wird schon in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas geschwärzt, und geht unter Abscheidung von Chlorwasserstoffgas in Schwefelpelop über.

Schwefelpelop wird durch trockenes Chlorgas in der Kälte nicht im Mindesten angegriffen, wie lange man es auch damit in Berührung lässt. Nur beim Erhitzen erfolgt eine Zersetzung.

Wird pelopsaures Natron durch starkes Kohlenfeuer zur starken Rothgluth gebracht, während ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wird, so wird die Masse braunschwarz; es bildet sich Schwefelpelop und wasserstoff-

schwefliges Schwefelnatrium, welches sich durch Wasser von ersterem trennen lässt; es wird hierbei kein Schwefelsalz gebildet. — Saures pelopsaures Natron wird bei Rothglühhitze durch Schwefelwasserstoffgas unter Bildung von Schwefelpelop schwarz; beim Erkalten erscheint es dunkelbraun. Wird die Masse dann mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickelt sie zwar etwas Schwefelwasserstoffgas aus der kleinen Menge des entstandenen wasserstoffschwefligen Schwefelnatriums; das schwarze Schwefelpelop wird aber davon nicht angegriffen Erst nach Zusatz von Salpetersäure bildet sich unter Entwicklung von rothen Dämpfen weifse Pelopsäure. — Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das saure pelopsaure Natron sehr wesentlich von dem sauren tantalsauren Natron (S. 295).

Vor dem Löthrohre verändert sich die Pelopsäure nicht anders, als dass sie durch Erhitzen gelblich wird; beim Erkalten erhält sie aber ihre ursprüngliche weifse Farbe wieder. In Phosphorsalz wird sie in der äufseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase in grofser Menge aufgelöst. In der inneren Flamme bleibt das Glas klar, wird aber braun. Die braune Farbe hat einen kleinen Stich ins Violette, den man besonders bemerken kann, wenn man eine gesättigte Perle lange mit der inneren Flamme, und dann kurze Zeit mit der äufseren Flamme behandelt hat. Durch längere Behandlung in der äufseren Flamme wird die Perle leicht farblos. Die braune Farbe der Phosphorsalzperle kann besonders nur auf Kohle, nicht gut auf Platindraht hervorgebracht werden. Durch einen Zusatz von Eisenvitriol wird in der inneren Flamme die braune Phosphorsalzperle blutroth. — Gegen Borax verhält sich die Pelopsäure ähnlich wie die Tantalsäure (S. 296). Durch wenig Pelopsäure wird das Glas durch Flattern nicht unklar, wohl aber durch eine gröfsere Menge, jedoch etwas schwerer, als dies bei dem Glase der Tantalsäure der Fall ist. Das unklar geflatterte Glas kann durch längeres Blasen klar geblasen werden. Durch einen grofsen Zusatz von Pelopsäure wird das Glas von selbst unklar. In der inneren Flamme wird die Farbe des Glases nicht braun, wenigstens nicht auf Platindraht. — Zu Soda verhält sich die Pelopsäure wie die Tantalsäure. Eine Einmengung von Zinnoxyd findet man, wie in der Tantalsäure.

Die Pelopsäure kann also, aufser von der Tantalsäure, von allen Oxyden, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist,

auf dieselbe Weise unterschieden werden, wie man diese Säure von denselben unterscheidet (S. 296). Auch wenn die Pelopsäure mit Titansäure und Zinnoxyd gemengt vorkommt, entdeckt man die Gegenwart derselben auf dieselbe Weise, wie in ihrer Mengung mit Tantalsäure. Von der Tantalsäure aber die Pelopsäure zu unterscheiden, erfordert eine umsichtige Prüfung.

Die wichtigsten Unterschiede dieser beiden metallischen Säuren, die sehr viele Aehnlichkeit mit einander haben, bestehen in dem verschiedenen Verhalten der Auflösungen des tantalsauren und pelopsauren Kali's und Natrons beim Erhitzen und Abdampfen, oder beim Zutritt der Luft, gegen Kohlensäuregas, gegen Auflösungen vom Chlorammonium, gegen Kaliumeisencyanür, gegen Galläpfelaufguss und gegen metallisches Zink; ferner in dem verschiedenen Verhalten der beiden metallischen Säuren gegen Wasserstoffgas, Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, so wie auch in dem Verhalten vor dem Löthrohre gegen Phosphorsalz. — Sollten indessen beide Säuren, Tantalsäure und Pelopsäure, gemengt vorkommen, so würde die Erkennung der einen Säure in der anderen mit ganz besonderen noch zu überwindenden Schwierigkeiten verknüpft sein.

Bei Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren, auch von Oxalsäure, verändert sich das Verhalten der Pelopsäure auf eine ähnliche Weise wie das der Tantalsäure.

XLIII. Niob, Nb.

Das metallische Niob ist pulverförmig und schwarz. Durch Wasser wird es nicht verändert; wenn aber das Metall in dem Wasser suspendirt enthalten ist, so durchdringt das pulverförmige Metall mit dem Wasser die Poren des Filtrums. Man verhindert dies, wenn man im Waschwasser ein Salz auflöst, oder etwas Alkohol hinzufügt. An der Luft verbrennt das Niob unter starker Erglühung zu weifser Niobsäure. Es wird von Salpetersäure und von Königswasser auch beim Kochen nicht angegriffen, wohl aber schon in der Kälte und unter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mengung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

Niobsäure, $\ddot{\mathrm{Nb}}$.

Die Niobsäure bildet theils ein Pulver von weifser Farbe, theils, besonders wenn es durch Ammoniak gefällt worden ist, nach dem Glühen zusammenhängende Stückchen von starkem Glanze, ähnlich dem, welchen die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure zeigt, nur mit dem Unterschiede, dass die Farbe von letzterer bräunlich ist, während die Niob säure vollkommen weifs erscheint. Während des Erhitzens nimmt die Niobsäure eine stark citronengelbe Farbe an, ist aber nach dem Erkalten so weifs wie vor dem Glühen. Glüht man Niobsäure in einem offenen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, so wird sie während des Glühens oft graulich, indem die nicht verbrannten Gasarten der Spiritusflamme eine sehr geringe Reduction auf der Oberfläche der Säure hervorbringen können. Während des Erkaltens oxydirt sich indessen die Säure vollständig, und erscheint endlich ganz weifs.

Wird die Niobsäure durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wassers erhalten, so zeigt das erhaltene weifse Hydrat beim Glühen eine starke Lichterscheinung. Auch wenn die Niobsäure als Hydrat aus den Auflösungen der alkalischen Salze durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden worden ist, zeigt sie beim Glühen dieselbe Lichterscheinung, welche aber nicht beim Glühen der aus der schwefelsauren Verbindung erhaltenen Säure bemerkt wird.

Das der Niobsäure entsprechende Chlorid ist fest und von weifser Farbe, nimmt ein grofses Volumen ein, ist unschmelzbar, und schwerer flüchtig als das Pelop- und Tantalchlorid. An der Luft stöfst es Dämpfe von Chlorwasserstoffgas aus, zerfliefst aber nicht. Uebergiefst man es im frisch bereiteten Zustande mit Wasser, so zischt es, und zerfällt dadurch in Niobsäure und in Chlorwasserstoffsäure, welche letztere aber in der Quantität, in welcher sie erzeugt ist, nichts von jener auflöst. Sie bildet damit ein milchichtes Gemenge; beim Kochen scheidet sich aber das Niobsäurehydrat als käsige Flocken, ähnlich dem Chlorsilber aus. Wird das Niobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure kalt behandelt, so löst es sich nicht darin auf, und gerinnt damit nicht zu einer Gallerte. Wird die Masse mit Wasser übergossen, so bleibt die Niobsäure ungelöst, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur sehr wenig von derselben. Wird hingegen das Niobchlorid mit

Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird es zwar ebenfalls von derselben nicht aufgelöst, und gerinnt auch nicht zu einer Gallerte, aber bei der Verdünnung mit Wasser löst sich Alles auf, und die Niobsäure wird aus der Auflösung selbst nicht durchs Kochen gefällt.

Aus einer Auflösung eines niobsauren Alkali's, namentlich aus der des niobsauren Natrons fällt Chlorwasserstoffsäure die Niobsäure gröfstentheils vollständig, sowohl in der Kälte als noch mehr beim Kochen, und ein Uebermaafs der Säure löst nicht viel auf, so dass in der abfiltrirten Flüssigkeit nur Spuren von Niobsäure zu finden sind.

Geglühte Niobsäure und auch geglühte niobsaure Alkalien sind in Chlorwasserstoffsäure, und in Sauerstoffsäuren ganz unauflöslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Niobchlorid beim gelinden Erwärmen vollkommen klar auf; die Auflösung trübt sich nicht durch starkes Kochen. Wird die Auflösung mit kaltem Wasser verdünnt, so bleibt sie vollkommen klar, aber durchs Kochen trübt sie sich, und die Niobsäure wird vollkommen aus der Auflösung gefällt. — Setzt man Schwefelsäure zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Niobchlorids, so erfolgt schon in der Kälte eine Trübung, und durchs Kochen wird alle Niobsäure gefällt. Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus den Auflösungen der niobsauren Alkalien die Niobsäure schon in der Kälte vollständig.

Frisch gefällte, oder überhaupt nicht geglühte Niobsäure löst sich durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure vollständig zu einem klaren Syrup auf. Wird derselbe nach dem Erkalten mit vielem Wasser übergossen, so ist er darin zu einer fast klaren Flüssigkeit auflöslich, die sich aber bald von selbst trübt, und mit der Zeit alle Niobsäure fallen lässt. Durchs Kochen geschieht dies sogleich.

Auch geglühte Niobsäure löst sich bisweilen durchs Digeriren und Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken klaren Syrup auf, der auch in kaltem Wasser löslich ist. Wird jedoch diese Auflösung gekocht, so scheidet sich die Niobsäure als ein voluminöser Niederschlag vollkommen aus. War indessen die Niobsäure sehr stark geglüht, so ist sie fast gar nicht, auch nicht durch starkes Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure löslich. Aber mit schmelzendem sauren schwefelsauren Ammoniak bildet auch die stark geglühte Niobsäure eine klare geschmolzene

Masse, die, wenn viel überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, zu einem dicken klaren Syrup erstarrt, welcher in kaltem Wasser sich zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst, aus welcher durchs Kochen die Niobsäure vollständig gefällt wird. Wird die Niobsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, so löst sie sich leicht zu einer klaren Masse auf, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Behandlung mit Wasser, besonders mit kochendem, bleibt die Niobsäure, mit Schwefelsäure verbunden, ungelöst zurück.

Eine Auflösung von Kalihydrat löst schon in der Kälte das Niobchlorid vollständig auf. Es ist auch in einer Auflösung von kohlensaurem Kali auflöslich, wenn es damit gekocht wird.

Wird geglühte Niobsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen, so löst sie sich darin zu einer klaren Masse auf, die auch im Wasser ganz auflöslich ist. Wenn indessen die Niobsäure mit Natronhydrat zusammen geschmolzen wird, so erhält man eine trübe undurchsichtige Masse, aus welcher Wasser Natron auflöst; die Auflösung enthält keine Niobsäure aufgelöst. Es bleibt ein weißer Bodensatz ungelöst, der sich in reinem Wasser vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, welche eine Auflösung von niobsaurem Natron ist, das in einer concentrirten Auflösung von Natronhydrat sich nicht auflöst. Die Auflösung des niobsauren Natrons trübt sich daher sogleich, wenn sie mit der zuerst erhaltenen Natronauflösung vermischt wird. Wenn die Vermischung vorsichtig geschieht, so können durch die Länge der Zeit sehr große Krystalle von niobsaurem Natron erhalten werden; gewöhnlich indessen bekommt man sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit von geringerer Größe.

Wenn Niobsäure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen wird, so wird durch längeres Schmelzen so viel Kohlensäure ausgetrieben, dass dadurch ein basisches Salz entsteht. Ist Niobsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen worden, so löst sich die geschmolzene Masse im Wasser gänzlich auf. Hat man sie mit kohlensaurem Natron zusammen geschmolzen, so löst aus der geschmolzenen Masse Wasser zuerst nur kohlensaures Natron auf; durch neues Zusetzen von Wasser zu dem Ungelösten löst sich aber das niobsaure Natron vollständig auf, das in einer Auflösung von kohlensaurem Natron nur sehr wenig auflöslich ist. Aus der Auflösung erhält man Krystalle von niobsaurem Natron. Die Auflösung derselben

kann sehr lange der Luft ausgesetzt und gekocht werden, ohne sich zu trüben; man kann sie bis zur Trockniss abdampfen, und im Wasserbade lange erhitzen, ohne dass sie ihre Auflöslichkeit im Wasser verliert. Ist jedoch Niobsäure bei niedrigeren Temperaturen, oder kürzere Zeit mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so dass aus letzterem nicht alle Kohlensäure ausgetrieben ist, die durch eine stärkere und längere Hitze verjagt werden könnte, so erhält man bei der Behandlung mit Wasser unlösliches saures niobsaures Natron.

Leitet man durch die Auflösung von niobsaurem Alkali Kohlensäuregas, so kann man es durch aufserordentlich langes Fortsetzen der Operation endlich dahin bringen, dass eine Fällung von einem sauren Salze entsteht. Dasselbe löst sich indessen schon durch vieles Wasser auf.

Setzt man zu der Auflösung eines niobsauren Alkali's eine Auflösung von Chlorammonium, so entsteht nach einiger Zeit eine Fällung, aber wenn das Ganze auch noch so lange mit einem Uebermaafs von dem ammoniakalischen Salze in Berührung bleibt, so wird die Niobsäure nur unvollständig gefällt. Auch wenn die Flüssigkeit längere Zeit gekocht wird, ist die Fällung der Niobsäure nicht vollständig. Durch Anwesenheit von kohlensaurem Kali und Natron wird die Fällung der Niobsäure durch Chlorammonium vollständig gehindert, und diese Basen lösen auch den durch Chlorammonium entstandenen Niederschlag der Niobsäure leicht in der Kälte auf. Durch langes Kochen entsteht dann ein Niederschlag von Niobsäure, aber nur ein geringer.

Schwefelsaures Ammoniak verhält sich gegen die Auflösungen der niobsauren Alkalien wie Chlorammonium.

Durch Schwefelammonium wird die Niobsäure nicht verändert.

Die Auflösungen der neutralen niobsauren Alkalien, namentlich die des niobsauren Natrons, erzeugen in den Auflösungen von Chlorbaryum und von Chlorcalcium weifse, in Wasser und in Auflösungen ammoniakalischer Salze unlösliche Niederschläge.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Auflösung des niobsauren Natrons einen weifsen Niederschlag hervor, von dem sich durchs Kochen etwas, aber nicht alles auflöst. Durch sehr wenig Ammoniak wird der Niederschlag braun, und durch mehr Ammoniak wird eine vollständige Auflösung bewirkt.

Eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Auflösung des niobsauren Natrons einen gelbgrünlichen Niederschlag hervor. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid aber erzeugt keine Fällung.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der niobsauren Alkalien, wenn sie etwas sauer gemacht worden sind, einen rothen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid bewirkt darin eine gelbe Fällung.

Macht man eine Auflösung eines niobsauren Alkali's durch Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure sauer, so entsteht durch Zusatz von Galläpfelaufguss ein dunkel oranienrother Niederschlag. Es entsteht dieser Niederschlag sowohl, wenn Niobsäure in einer Säure, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst sein sollte (wie dies bisweilen der Fall sein kann, wenn Niobchlorid mit Chlorwasserstoffsäure [S. 308] behandelt worden ist), als auch wenn die Niobsäure als ein dicker weifser Niederschlag gefällt worden war; in letzterem Falle nimmt derselbe durch Galläpfelaufguss nach einiger Zeit die dunkel oranienrothe Farbe an. Bei Anwesenheit von geringen Mengen von Niobsäure entsteht die Fällung durch Galläpfelaufguss erst nach einiger Zeit. Freie Alkalien lösen die Fällung auf; in den Auflösungen der neutralen niobsauren Alkalien entsteht sie nicht eher, als nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure oder von Schwefelsäure.

Wird zu der Auflösung eines niobsauren Alkali's Chlorwasserstoffsäure, oder Schwefelsäure, und darauf eine Stange metallischen Zinks gesetzt, so nimmt die ausgeschiedene Niobsäure sehr bald eine schöne rein blaue Farbe an. Nach und nach wird dieselbe schmutziger und endlich braun.

Die niobsauren Alkalien sind durch Säuren, namentlich durch concentrirte Schwefelsäure, vollständig zersetzbar, und die Niobsäure wird dadurch, wenn man Wasser zusetzt und erhitzt, vollständig ausgeschieden. Werden die niobsauren Alkalien geglüht, so werden sie nicht wie die tantalsauren Alkalien zersetzt (S. 294), aber sie werden durchs Glühen im Wasser unlöslich, und selbst durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen dann schwer und sehr unvollkommen zersetzt. Nur durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak werden sie endlich vollständig zerlegt.

Wird Niobsäure in starkem Kohlenfeuer erhitzt, während

man Wasserstoffgas darüber strömen lässt, so wird sie schwärzer, als die Pelopsäure durch Behandlung mit Wasserstoffgas (S. 304). Dessen ungeachtet aber ist die Reduction, welche die Niobsäure dadurch erleidet, nicht sehr bedeutend; auch zeigen sich dabei nur zweideutige Spuren von entstehendem Wasser, und die geschwärzte Säure wird durchs Glühen beim Zutritt der Luft schnell weifs.

Wird aber die Niobsäure in starkem Kohlenfeuer in einem Strome von getrocknetem Ammoniakgase geglüht, so wird sie unter Bildung von vielem Wasser schwarz, und ganz reducirt.

Erhitzt man Niobsäure in starkem Kohlenfeuer mit Schwefelwasserstoffgas, so wird sie unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel in schwarzes Schwefelniob verwandelt. Chlorniob wird in der Kälte durch Schwefelwasserstoffgas nicht geschwärzt, dies geschieht erst beim Erhitzen; dann aber wird es sehr leicht in Schwefelniob verwandelt.

Schwefelniob wird schon in der Kälte und unter Wärmeentwicklung durch Chlorgas zersetzt.

Erhitzt man niobsaures Natron durch ein starkes Kohlenfeuer zur starken Rothgluth, während ein Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wird, so wird dadurch eine dunkel schwarze, glänzende krystallinische Masse erhalten, aus welcher Wasser wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium auszieht, und krystallinisches Schwefelniob zurücklässt. Es bildet sich hierbei kein Schwefelsalz. — Wendet man ein Gemenge von Niobsäure und überschüssigem kohlensauren Natron an, so wird bei Rothglühhitze durch Schwefelwasserstoffgas die Masse nicht schwarz und es bildet sich kein Schwefelniob, sondern nur wasserstoffschwefliges Schwefelnatrium, gemengt mit saurem niobsauren Natron, das durch ersteres gegen die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases geschützt wird.

Durch die Einwirkung der Löthrohrflamme, besonders der inneren, wird die Niobsäure grünlichgelb, nimmt aber gleich nach dem Aufhören des Blasens ihre ursprüngliche Farbe wieder an, und erscheint nur stark gelb, so lange sie heifs ist. In Phosphorsalz wird die Niobsäure in grofser Menge in der äufseren Flamme zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Auch in der inneren Flamme ist das Glas klar und farblos, wenn der Zusatz der Niobsäure nicht sehr bedeutend war. Ist derselbe bedeutender, so wird in der inneren Flamme die Perle violett und durch einen sehr starken Zusatz schön und rein blau, ohne einen Stich

ins Violette. Es ist ein gewisser Zustand der Uebersättigung nöthig, um die blaue Farbe der Perle hervorzubringen. Die blaue Farbe entsteht übrigens nicht nur auf Kohle, sondern auch auf Platindraht. In der äufseren Flamme kann die Perle leicht farblos geblasen werden. Mit Eisenvitriol wird die Perle in der inneren Flamme tief blutroth. Wird Niobsäure mit Tantalsäure gemengt, so giebt das Gemenge, wenn sehr viel desselben in Phosphorsalz aufgelöst worden ist, in der inneren Flamme eine violette oder blaue Perle, wie reine Niobsäure, doch wie es scheint, eine etwas dunklere als die ohne Tantalsäure entstehende. Wird Niobsäure mit sehr wenig Pelopsäure gemengt, so kann durch das Gemenge das Phosphorsalz noch in der inneren Flamme blau gefärbt werden. Wird aber mehr Pelopsäure hinzugefügt, so wird das Glas in der inneren Flamme braun. Von dieser Farbe ist die Phosphorsalzperle, wenn man in derselben die Säure aus dem Columbit von Bodenmais in Baiern, die ein Gemenge von Niobsäure und Pelopsäure ist, auflöst. — Von Borax wird die Niobsäure zu einem klaren Glase aufgelöst; nur bei einem gröfseren Zusatz kann das Glas unklar geflattert werden, aber das unklar geflatterte Glas kann man wieder klar blasen. In letzterem Falle wird das Glas in der inneren Flamme noch nicht gefärbt; dies geschieht erst, wenn so viel Niobsäure im Borax aufgelöst worden ist, dass das Glas in der äufseren Flamme behandelt, beim Erkalten von selbst unklar und undurchsichtig wird. Behandelt man es dann in der inneren Flamme, so wird es undurchsichtig violett oder vielmehr bläulich grau. — Zu Soda verhält sich die Niobsäure wie Tantalsäure. Einen Gehalt von Zinnoxyd in der Niobsäure findet man wie in der Tantalsäure (S. 296).

Die Niobsäure kann also von den Oxyden, von denen im Vorhergehenden gehandelt worden ist, auf eine ähnliche Weise unterschieden werden, wie man die Tantalsäure und die Pelopsäure von denselben unterscheidet (S. 296). Auch wenn Zinnoxyd und Titansäure mit Niobsäure gemengt vorkommen, erkennt man die Gegenwart ersterer auf dieselbe Weise, wie in ihrer Mengung mit Tantalsäure (S. 297).

Von der Tantalsäure und der Pelopsäure ist die Niobsäure weit leichter zu unterscheiden, als die beiden ersteren Säuren unter einander unterschieden werden können. Die wichtigsten Unter-

schiede der Niobsäure von den beiden anderen genannten metallischen Säuren zeigen sich in dem Verhalten der Auflösungen der niobsauren Alkalien gegen einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, welche die gefällte Niobsäure nicht auflöst, während in den Auflösungen der tantalsauren und pelopsauren Alkalien durch Chlorwasserstoffsäure die entstandene Fällung sich im Uebermaafs der Säure zu einer opalisirenden Flüssigkeit auflöst. Die Auflösungen der niobsauren Alkalien können abgedampft, und die abgedampften Massen erhitzt (nur nicht geglüht) werden, ohne dass sich bei der Auflösung unlösliche saure Salze abscheiden, was bei den Auflösungen der pelopsauren Alkalien ein wenig, bei den der tantalsauren Alkalien aber sehr stark der Fall ist. Die Auflösungen der niobsauren Alkalien unterscheiden sich ferner durch ihr Verhalten gegen Kohlensäuregas, Chlorammonium, Kaliumeisencyanür, Galläpfelaufguss und metallisches Zink. Die Niobsäure zeichnet sich ferner durch ihre leichtere Reducirbarkeit durch Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas zwar weniger von der Pelopsäure, als besonders von der Tantalsäure aus, so wie auch durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Endlich unterscheidet sich das Niobchlorid wesentlich in seinen Eigenschaften von dem Tantalchlorid und Pelopchlorid, und durch diese Verschiedenheit der Chloride kann man besonders gut eine Einmengung von Pelopsäure in der Niobsäure, welche beide Säuren fast immer zusammen in der Natur vorkommen, erkennen. Sie werden zu dem Ende mit Zucker gemengt, und das Gemenge mit Chlorgas auf die Weise behandelt, wie es S. 297 beschrieben worden ist. Es sublimirt sich zuerst weifses unschmelzbares Niobchlorid, und später gelbes, schmelzbares Pelopchlorid, welches flüchtiger als jenes ist, und von demselben durch Erhitzung abgetrieben werden kann. Diese Trennung der Chloride durch Erhitzung ist zwar nur eine annähernde; sie reicht nach einiger Uebung aber hin, um die Gegenwart selbst kleiner Mengen von Pelopsäure in der Niobsäure zu entdecken. Da jedoch das Pelopchlorid leicht ein Acichlorid bildet, das durch Erhitzung Pelopsäure hinterlässt, welche im Aeufsern Aehnlichkeit mit dem Niobchlorid hat, so wäre es möglich, in einer Pelopsäure Niobsäure zu vermuthen, wenn sie auch ganz frei davon ist. Die durch Erhitzung aus dem Acichlorid erzeugte Pelopsäure ist indessen nicht wie das Niobchlorid in einer Atmosphäre von Chlorgas flüchtig, und es kann höchstens aus ihr

durchs Erhitzen etwas gelbes Pelopchlorid entweichen, wenn sie noch etwas Acichlorid enthält. Hierdurch kann das Niobchlorid leicht erkannt werden. Durch eine Schicht von reiner Kohle, welche man vor das Gemenge von Kohle mit der metallischen Säure legt, und die man früher zum Glühen bringt, als letzteres, kann man zwar die Bildung des Acichlorids vom Pelop nicht vollständig vermeiden, aber sehr vermindern.

Die Gegenwart der Tantalsäure in der Niobsäure würde man auf eine ähnliche Weise, wie die der Pelopsäure finden; bis jetzt hat man jedoch beide Säuren noch nicht vereinigt in der Natur angetroffen.

Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Säuren, auch von Oxalsäure, kann wesentlich das Verhalten der Niobsäure gegen Reagentien auf ähnliche Weise verändern, wie das der Tantalsäure.

XLIV. Wolfram, W.

Man erhält das Wolfram gewöhnlich als eisengraues Pulver, welches durch den Strich einen metallischen Glanz annimmt. Im zusammengeflossenen Zustande ist es stahlgrau, ziemlich glänzend, sehr hart, spröde und sehr schwer; wegen der Strengflüssigkeit des Metalls ist es jedoch bisher selten gelungen, es im geschmolzenen Zustande zu erhalten.— Durch die Luft wird das Metall bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Wolframsäure, besonders im pulverförmigen Zustande, in welchem es beinahe wie Zunder verbrennt. Leitet man über das Metall, während man es erhitzt, Chlorgas, so erhält man rothes Wolframchlorür als ein wolliges rothes Sublimat. Wie sich das Metall zu Säuren verhält, ist noch nicht gehörig untersucht worden. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Wolfram das Wasser, und verwandelt sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Wolframsäure.

Wolframoxyd, $\ddot{W}$.

Das Oxyd des Wolframs wird auf trockenem Wege erhalten, wenn man wolframsaure Alkalien oder ein Gemenge von

Wolframsäure und kohlensaurem Alkali mit Chlorammonium mengt, das Gemenge erhitzt, und darauf mit Wasser behandelt, wobei das Wolframoxyd ungelöst zurückbleibt. Es enthält dann immer nicht unbedeutende Mengen von metallischem Wolfram, besonders wenn das Gemenge zu stark geglüht worden war. Reiner davon erhält man es, wenn man Wolframsäure bei nicht zu starker Hitze mit Wasserstoffgas behandelt; erhitzt man aber zu stark, so erhält man ebenfalls zugleich metallisches Wolfram.

Das Wolframoxyd ist von schwarzer Farbe. Bisweilen ist es etwas gelblich, doch dann enthält es Wolframsäure. Hat man es durch Reduction der Wolframsäure vermittelst Wasserstoffgas oder auch vermittelst eines Gemenges von kohlensaurem Alkali und Chlorammonium erhalten, so ist es mehr braun, oft etwas krystallinisch, und metallisch glänzend.

Bei starkem Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Wolframsäure. Durchs Glühen mit Chlorammonium wird es nicht verändert. Es löst sich nicht in Chlorwasserstoffsäure, und selbst nicht durchs Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure auf. Auch von Salpetersäure wird es beim Erhitzen fast gar nicht angegriffen, wohl aber von starkem Königswasser, von welchem es zu Wolframsäure oxydirt wird. Durch Kochen mit einer Auflösung von Kalihydrat wird das Oxyd nicht angegriffen. — Von den Doppelverbindungen der Wolframsäure mit dem Wolframoxyd und den Alkalien widersteht namentlich die mit Natron, welche entsteht, wenn man über schmelzendes saures wolframsaures Natron Wasserstoffgas strömen lässt, und welche goldgelbe, metallisch glänzende Würfelchen bildet, ebenfalls der Einwirkung aller Säuren, auch des Königswassers, und der Alkalien. Nur durch langes Kochen mit einer Auflösung von Kalihydrat wird sie ganz allmälig und langsam aufgelöst, und zu Wolframsäure oxydirt.

Wird über Wolframoxyd trockenes Chlorgas geleitet, während es gelinde erhitzt wird, so verwandelt es sich in ein Sublimat von gelblichweifsen Schüppchen, die aus Wolfram-Acichlorid bestehen. Dasselbe ist sublimirbar; erhitzt man es aber in der Atmosphäre von Chlorgas plötzlich stark, so zersetzt es sich, unter Entwicklung von Chlor, in Wolframsäure, die nicht flüchtig ist, und in rothes Wolframchlorür, das sich verflüchtigt. Enthält aber das Wolframoxyd metallisches Wolfram, wie dies häufig der Fall ist, so entsteht neben dem Sublimate des Wolf-

ram-Acichlorids auch rothes Chlorür bei der ersten gelinden Erhitzung in einer Atmosphäre von Chlorgas.

Das dem Wolframoxyde entsprechende rothe Chlorür entsteht, entweder wenn metallisches Wolfram, oder ein Gemenge von Wolframsäure oder Wolframoxyd mit Kohle in Chlorgas erhitzt werden. Hat man aber in letzterem Falle nicht eine hinreichende Menge von Kohle angewandt, oder nicht eine Schicht von Kohle vor das Gemenge gelegt, so erhält man zugleich Wolframacichlorid, dessen Erzeugung aber ganz zu vermeiden sehr schwer ist, und neben demselben ein rothes Wolframchlorid, das der Wolframsäure entspricht. Das rothe Wolframchlorür ist ein wolliges Sublimat; es zersetzt sich durch Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Wolframoxyd, das von blauer Farbe sich ausscheidet. In einer Auflösung von Kalihydrat löst es sich unter Wasserstoffgasentwicklung auf; die Auflösung enthält wolframsaures Kali und Chlorkalium. Auch durch Ammoniak wird es auf eine ähnliche Weise zersetzt und aufgelöst.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Wolframoxyd wie Wolframsäure.

Wolframsäure, $\dddot{W}$.

Die Wolframsäure hat im wasserfreien Zustande nach dem Glühen eine citronengelbe Farbe, die beim Erhitzen dunkler wird. Häufig erhält man sie als ein grünliches Pulver, das durch langes Erhitzen beim vollständigen Zutritt der Luft keine reingelbe Farbe annimmt. Durch desoxydirende Gasarten nimmt die gelbe Säure zwar auch eine grüne Farbe an, aber beim Glühen unter Zutritt der Luft wird sie wieder gelb.

Die Wolframsäure ist vollkommen feuerbeständig. Auch beim freiesten Zutritt der Luft verflüchtigt sich bei den höchsten Temperaturen nichts von ihr. — Sie wird vom Wasser nicht aufgelöst. Wenn man sie befeuchtet, und mit blauem Lackmuspapier in Berührung bringt, so wird dasselbe nicht merklich dadurch geröthet. Von den Säuren wird sie nicht aufgelöst. Selbst concentrirte Schwefelsäure nimmt beim Erhitzen nichts von ihr auf. — Durchs Glühen der Wolframsäure mit Chlorammonium wird sie nicht verändert, und nur dann erst dadurch zu Wolframoxyd reducirt, dass dem Gemenge vor dem Glühen noch kohlensaures Alkali zugesetzt wird oder statt

der Wolframsäure wolframsaure Alkalien angewandt werden. — Schmelzt man Wolframsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, so nimmt dieses das überschüssige zweifach-schwefelsaure Kali auf; die Auflösung röthet das Lackmuspapier, enthält aber keine Wolframsäure. Wäscht man aber den Rückstand, der aus wolframsaurem Kali besteht, mit reinem Wasser aus, so wird derselbe dadurch ganz aufgelöst; die Auflösung röthet das Lackmuspapier nicht, und verhält sich ganz wie eine Auflösung von wolframsaurem Kali.

Das der Säure entsprechende Wolframchlorid von rother Farbe, $W\!Cl^3$, bildet sich gemeinschaftlich mit rothem Wolframchlorür (S. 317), auch wenn Schwefelwolfram in Chlorgas erhitzt wird.

Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien Salze, die in Wasser leicht auflöslich sind. Sie wird selbst im geglühten Zustande von reinen und von kohlensauren Alkalien aufgelöst; doch geschieht die Auflösung selbst in der Wärme sehr schwer. Bei der Behandlung der Wolframsäure mit Auflösungen kohlensaurer Alkalien ist es schwer, die Entweichung des Kohlensäuregases zu bemerken. Von Ammoniak wird die geglühte Säure nicht aufgelöst.

Leicht erhält man die Auflösungen der wolframsauren Alkalien, wenn man den in der Natur vorkommenden Wolfram (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul) mit kohlensaurem Alkali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Während die Oxyde des Eisens und Mangans ungelöst zurückbleiben, löst sich wolframsaures Alkali nebst dem überschüssigen kohlensauren Alkali auf.

In den Auflösungen der wolframsauren Alkalien giebt Chlorwasserstoffsäure einen starken weifsen Niederschlag von chlorwasserstoffsaurer Wolframsäure, der in einem Uebermaafs der Säure nicht löslich ist, wohl aber in Ammoniak. Nach einiger Zeit erhält dieser Niederschlag einen Stich ins Gelbliche; schneller gelb wird er durchs Erhitzen. Wird der Niederschlag mit vielem Wasser behandelt, so löst sich viel davon auf, und er ist ganz in Wasser auflöslich, wenn die freie Säure abgegossen, und er zu wiederholten Malen mit Wasser behandelt worden ist. Wird die Auflösung lange gekocht, so entsteht dadurch eine Trübung.

Verdünnte Schwefelsäure bringt ebenfalls einen starken weifsen, im Uebermaafs von Schwefelsäure unlöslichen, in

Ammoniak aber löslichen Niederschlag von schwefelsaurer Wolframsäure hervor. Er bleibt länger weifs, als der durch Chlorwasserstoffsäure erzeugte, und wird durchs Erhitzen minder gelb. Mit vielem Wasser behandelt, löst er sich auf; wird aber die Auflösung gekocht, so bildet sich ein starker Niederschlag.

Salpetersäure erzeugt ebenfalls einen weifsen, in überschüssiger Salpetersäure nicht löslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von salpetersaurer Wolframsäure. Er wird durchs Stehen und beim Erhitzen gelblich. In vielem Wasser löst er sich auf; wird die Auflösung lange gekocht, so trübt sie sich.

Phosphorsäure giebt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien einen weifsen Niederschlag von phosphorsaurer Wolframsäure, der in einem Uebermaafs von Phosphorsäure leicht löslich ist.

Oxalsäure bringt darin keine Fällung hervor.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Erden und Metalloxyden sind alle mit wenigen Ausnahmen im Wasser unlöslich. In den Auflösungen der wolframsauren Alkalien entstehen daher Niederschläge durch Auflösungen von Salzen der Erden und Alkalien. Auflösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium bringen darin weifse Niederschläge hervor, die durch vieles Wasser und durch hinzugefügtes Ammoniak nicht aufgelöst werden.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia bringt keine Fällung in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien hervor. Erst durch einen Zusatz von Ammoniak entsteht ein Niederschlag, welcher indessen in einer Auflösung von Chlorammonium leicht löslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt eine weifse Fällung, die vollständig in Ammoniak auflöslich ist.

Eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der einen Stich ins Gelbe hat. Durch Ammoniak wird derselbe ganz schwarz. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in Ammoniak unauflöslich ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien keine Fällung. Setzt man indessen zur Auflösung eine geringe Menge einer Säure,

so färbt sich dieselbe tief braunroth, und nach einiger Zeit verwandelt sie sich in eine braunrothe Gallerte.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid verändert ebenfalls die Auflösungen der wolframsauren Alkalien nicht. Durch einen geringen Zusatz einer Säure erzeugt sich ein hellgelber Niederschlag.

Galläpfelaufguss verändert die Auflösungen der wolframsauren Alkalien nicht. Fügt man indessen eine geringe Menge einer Säure hinzu, so erhält man einen dicken chocolatenbraunen Niederschlag. Eben so verwandelt Galläpfelaufguss den weifsen Niederschlag, der durch Säuren in der Auflösung der wolframsauren Alkalien entstanden ist, in einen braunen.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien in einzelnen freien Säuren, wie z. B. in der Phosphorsäure, fast keine Trübung

Schwefelammonium erzeugt darin keine Veränderung; setzt man aber verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram, dessen Farbe aber erst richtig erkannt werden kann, wenn das Ganze einige Zeit gestanden hat. Die durch eine Säure gefällte Wolframsäure ist in Schwefelammonium auflöslich.

Setzt man zu einer Auflösung von wolframsaurem Alkali Zinnchlorür, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der aber nach dem Zusetzen von etwas Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure beim gelinden Erhitzen schön blau wird. Der Niederschlag erscheint minder rein blau oder grün, wenn der Zusatz des Zinnchlorürs zu stark gewesen ist. Durch einen Zusatz von Phosphorsäure wird ebenfalls eine minder schöne blaue Farbe erzeugt. — Durch dieses Reagens kann man zwar besser als durch andere Reagentien die kleinsten Mengen von Wolframsäure erkennen, allein es ist dabei zu beachten, dass man sich dann von der Abwesenheit anderer metallischer Säuren überzeugt haben muss, welche ebenfalls durch Zinnchlorür blau gefärbt werden können.

Auflösungen von schweflichtsauren Alkalien bewirken auch beim Erhitzen die Erzeugung einer blauen Farbe nicht. Setzt man indessen sehr wenig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so erhält man beim Erhitzen eine höchst schwache bläuliche Flüssigkeit.

Uebersättigt man die Auflösung eines wolframsauren Salzes mit einer Säure, und stellt in den dadurch entstandenen Nieder-

schlag, ohne ihn von der Flüssigkeit zu trennen, oder wenn der Niederschlag sich in der Säure aufgelöst hat, in die Auflösung desselben eine Stange metallischen Zinks, so erhält man eine schöne blaue Färbung von wolframsaurem Wolframoxyd. In den Auflösungen des wolframsauren Alkali's in einem Ueberschuss von Phosphorsäure entsteht durch Zink eine schönere blaue Färbung, als in den Niederschlägen, die durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugt worden sind. In der durch Salpetersäure in der Auflösung eines wolframsauren Alkali's entstandenen Fällung wird durch metallisches Zink keine blaue Farbe hervorgebracht. — Auch metallisches Kupfer erzeugt unter ähnlichen Umständen eine blaue Farbe. Sie entsteht sowohl wenn die Auflösung des wolframsauren Salzes durch Chlorwasserstoffsäure als auch wenn sie durch Schwefelsäure sauer gemacht worden ist. Der durch diese Säuren entstandene weifse Niederschlag wird indessen durch Kupfer erst nach längerer Zeit blau, als durch Zink.

Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Basen können durch Digestion mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden; die Base löst sich in der Säure auf, während die Wolframsäure ausgeschieden wird. Ist die Zersetzung nicht vollständig geschehen, so löst sich die abgeschiedene Wolframsäure nicht vollständig in Ammoniak auf. Wird eine wolframsaure Verbindung schwer und unvollständig durch Säuren zersetzt, wie z. B. der Wolfram, so schmelzt man dieselbe mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser. Diese löst wolframsaures und das überschüssige kohlensaure Alkali auf, während die Basen ungelöst zurückbleiben, wenn sie im kohlensauren Alkali unlöslich sind. In der Auflösung des wolframsauren Alkali's erkennt man die Wolframsäure durch das im Vorhergehenden angegebene Verhalten gegen Reagentien.

Durch die oxydirende Flamme des Löthrohrs wird die Wolframsäure nicht verändert; in der reducirenden Flamme wird sie schwarz. Von Borax wird sie auf Platindraht in der äufseren Flamme leicht zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst. Bei einem grofsen Zusatze kann das Glas emailartig geflattert werden. In der inneren Flamme wird das Glas bei einem geringen Zusatz der Säure nicht verändert, bei einem gröfseren wird es gelb, und beim Erkalten gelblichbraun. — Von Phosphorsalz wird die Wolframsäure in der äufseren Flamme zu einem klaren farb-

losen Glase aufgelöst, das bei einem bedeutenden Zusatz der Säure gelb erscheint; in der inneren Flamme aber wird das Glas rein blau. Enthält die Säure Eisen, oder setzt man etwas Eisenvitriol hinzu, so wird das Glas blutroth. Ein geringer Zusatz von Zinn macht dasselbe wieder blau; es wird aber dadurch grün, wenn der Eisengehalt bedeutend gewesen ist. — Von Soda wird die Wolframsäure auf Platindraht zu einem klaren dunkelgelben Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung krystallinisch und undurchsichtig weifs oder gelblich wird. Auf Kohle mit wenig Natron im Reductionsfeuer behandelt, kann eine grofse Menge Wolframsäure zu metallischem Wolfram reducirt werden, welches durch Abschlämmen der Kohle erhalten wird. Mit mehr Soda geht alles in die Kohle, und beim Abschlämmen erhält man die goldgelbe Verbindung von Wolframsäure mit Wolframoxyd und Natron. (Berzelius und Plattner.)

Verbindungen von Wolframsäure mit Wolframoxyd von blauer Farbe werden erhalten, wenn wolframsaures Ammoniak beim Ausschluss der Luft durchs Erhitzen zersetzt wird; auch durch Einwirkung des Zinks, des Zinnchlorürs und anderer reducirender Substanzen auf Wolframsäure.

Die Wolframsäure kann also durch ihr ausgezeichnetes Verhalten gegen Phosphorsalz in der inneren Löthrohrflamme von den meisten früher abgehandelten Substanzen unterschieden werden. Mit dem Kobaltoxyd kann man sie in Verbindungen hinsichtlich dieses Verhaltens nicht verwechseln, da dasselbe auch in der äufseren Löthrohrflamme ein blaues Glas giebt. Von der Titansäure unterscheidet sich die Wolframsäure dadurch, dass sie durchs Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien im Wasser auflösliche Verbindungen mit den Alkalien bildet, während die Titansäure mit denselben nur unlösliche bildet; ferner auch dadurch, dass in den alkalischen Salzen der Wolframsäure dieselbe durch Chlorammonium beim Glühen zu schwarzem Wolframoxyd reducirt wird, während die titansauren Alkalien durch Glühen mit Chlorammonium in Gemenge von unveränderter Titansäure und alkalischen Chlormetallen verwandelt werden. Von der Niobsäure, welche sie in ihren Verbindungen in der Natur in kleinen Mengen begleitet, unterscheidet sich die Wolframsäure

im frisch gefällten Zustande durch ihre Löslichkeit in Ammoniak, ferner dadurch, dass die niobsauren Alkalien durchs Glühen mit Chlorammonium nicht in ein schwarzes Oxyd verwandelt werden, und besonders durch die Erzeugung eines rothen Chlorids, wenn die Säure mit Kohle und Chlorgas behandelt wird; hierdurch unterscheidet sich die Wolframsäure auch wesentlich von der Titansäure. Die kleinste Menge der Wolframsäure, welche in der Niobsäure enthalten ist, kann leicht und mit Sicherheit gefunden werden, wenn diese Säuren in Chloride verwandelt werden, da man die kleinste Einmengung eines rothen Chlorids in dem weifsen Niobchlorid leicht bemerken kann.

Manche organische Säuren, wie Weinsteinsäure und Citronensäure, bewirken keine Fällung in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien. Auch verhindern sie die Erzeugung der blauen Farbe, wenn man sie gemeinschaftlich mit Zinnchlorür zu jenen Auflösungen setzt, oder wenn Zink mit denselben in Berührung gebracht wird. — Essigsäure bewirkt in den Auflösungen der wolframsauren Alkalien einen weifsen Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht auflöst, und nach längerer Zeit nicht gelblich wird. Essigsäure verhindert auch nicht die Erzeugung der blauen Farbe durch Zink; diese erscheint sogar schöner, als wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird; aber wohl hindert Essigsäure die Entstehung derselben durch Zinnchlorür; der Niederschlag erscheint durch sie braun.

XLV. Molybdän, Mo.

Das Molybdän hat im geschmolzenen Zustande eine silberweifse Farbe, und lässt sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es zerspringt; es ist jedoch bisher wegen seiner sehr schweren Schmelzbarkeit nur selten im geschmolzenen Zustande erhalten worden. Häufiger und leichter erhält man das Molybdän als graues metallisches Pulver, das beim Drücken Politur annimmt. Es wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft oxydirt es sich zu Oxyd, bei lange anhaltender Hitze wird es in blaues Oxyd

und endlich in Molybdänsäure verwandelt. Erhitzt man das Metall auf Kohle durch die oxydirende Löthrohrflamme, so beschlägt die Kohle in nicht zu grofser Entfernung mit krystallinischer Molybdänsäure. Im Reductionsfeuer verändert sich das Molybdän nicht. — Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure wie auch Fluorwasserstoffsäure lösen das Molybdän nicht auf; von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Entwicklung von schweflichter Säure in eine braune Masse verwandelt. Salpetersäure und Königswasser lösen das Molybdän leicht auf, und verwandeln es in Molybdänsäure, wenn eine hinreichende Menge Säure angewandt worden ist; ist weniger Salpetersäure angewandt worden, so erhält man nur salpetersaures Molybdänoxyd. Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird es nicht aufgelöst, und selbst beim Schmelzen mit demselben wird es nur schwer und langsam unter Wasserstoffgasentwicklung oxydirt. Durchs Schmelzen mit salpetersaurem Kali wird es mit Heftigkeit oxydirt (Berzelius). Leitet man über das erhitzte Metall Chlorgas, so wird es in flüchtiges Molybdänchlorür ($Mo\,Gl^2$) verwandelt. Bei erhöhter Temperatur zersetzt das metallische Molybdän die Wasserdämpfe, und verwandelt sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas zuerst in blaues Oxyd, und endlich in Molybdänsäure, die sich in dem Maafse, wie sie sich bildet, verflüchtigt. (Regnault.)

Molybdänoxydul, $\dot{M}o$.

Das Molybdänoxydul ist als Hydrat schwarz, wenn man es aus einer Auflösung eines molybdänsauren Alkali's, die durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Zink behandelt worden ist, vermittelst eines Ueberschusses von Ammoniak gefällt hat. Am reinsten erhält man das Oxydul, wenn geglühte Molybdänsäure mit etwas Chlorwasserstoffsäure übergossen, durch Zink reducirt wird, ohne dass sie durch ein Uebermaafs der Säure aufgelöst worden ist. Es ist hierzu aber eine lange Einwirkung erforderlich. Das Oxydul sieht auch schwarz aus, aber im Sonnenlichte dunkel messinggelb. Beim Trocknen wird es leicht durch Oxydation blau. Durch langsames Erhitzen im luftleeren Raume verliert es sein Wasser; steigert man dann die Temperatur bis zum Glühen, so zeigt das Oxydul eine lebhafte Feuererscheinung, worauf es mit pechschwarzer Farbe zurückbleibt. Es ist dann nicht mehr in Säuren auflöslich. An offener Luft er-

hitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Molybdänsäure. Das durch Zink erzeugte Molybdänoxydul zeigt, wohl weil es noch etwas Zinnoxyd enthält, diese Erscheinung nicht (Berzelius). — Die Auflösung des Molybdänoxyduls in Chlorwasserstoffsäure hat eine sehr dunkel schwarze Farbe und ist bei stärkerer Verdünnung braun. Gegen Reagentien verhält sich diese Auflösung wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat bildet in derselben einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat, der in einem Uebermaafse des Fällungsmittels unauflöslich ist.

Ammoniak wirkt eben so.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali bringt in derselben einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali zeigt dieselbe Wirkung.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bringt ebenfalls in der Molybdänoxydulauflösung einen braunschwarzen Niederschlag von Molybdänoxydulhydrat hervor, der sich aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder vollständig auflöst. Durchs Kochen der Auflösung wird das Oxydul wieder gefällt.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bewirkt in der Molybdänoxydulauflösung eine braunschwarze Fällung von phosphorsaurem Molybdänoxydul.

Eine Auflösung von Oxalsäure giebt keinen Niederschlag in der Molybdänoxydulauflösung.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen röthlichbraune Niederschläge in der Molybdänoxydulauflösung hervor.

Schwefelammonium bewirkt in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydulauflösung einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auflöst, wenn die Auflösung des Molybdänoxyduls frei von Zinkoxyd gewesen war.

Durch Schwefelwasserstoffwasser wird in den Molybdänoxydulauflösungen anfangs keine Fällung bewirkt, später aber entsteht dadurch ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls mit solchen Säuren,

die im freien Zustande leicht flüchtig sind, zersetzen sich beim Glühen an der Luft, und das Oxydul verwandelt sich dabei in Molybdänsäure.

Vor dem Löthrohre verhält sich das Molybdänoxydul wie Molybdänsäure.

Die Verbindungen des Molybdänoxyduls können mit den Auflösungen des Manganoxyds oder vielmehr des Manganchlorids (S. 83.) verwechselt werden, da sie mit ihnen hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit haben. Sie unterscheiden sich aber besonders durch den Niederschlag, der in ihnen durch Schwefelammonium bewirkt wird, und der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist. Durch das Löthrohr kann übrigens leicht in ihnen die Gegenwart des Molybdäns nachgewiesen werden.

Molybdänoxyd, $\ddot{M}o$.

Dieses Oxyd des Molybdäns erhält man auf trockenem Wege, wenn man ein molybdänsaures Alkali mit Chlorammonium erhitzt und die geglühte Masse mit Wasser behandelt; es ist braunschwarz und in nicht oxydirenden Säuren wie Chlorwasserstoffsäure fast unauflöslich. Durch Salpetersäure und Königswasser indessen wird es beim Erhitzen in Molybdänsäure verwandelt. Auf die angegebene Weise bereitet, kann es jedoch einen Gehalt von metallischem Molybdän enthalten. Reiner erhält man es durch Behandlung der Molybdänsäure mit Wasserstoffgas bei nicht zu hoher Temperatur; es hat, auf diese Weise bereitet, eine dunkelbraune, ins Kupferrothe sich ziehende Farbe und metallischen Glanz. Das Hydrat des Oxyds ist braun, voluminös, und löst sich in Säuren mit bräunlicher Farbe auf. Auch im blofsen Wasser ist das Hydrat etwas auflöslich; diese Auflösung hat eine bräunliche Farbe und röthet das Lackmuspapier schwach; doch wird das Hydrat schon aus derselben gefällt, wenn man ein Salz, z. B. Chlorammonium, in der Flüssigkeit auflöst. Wenn das Molybdänoxydhydrat im feuchten Zustande lange der Luft ausgesetzt wird, so absorbirt es Sauerstoffgas und färbt sich auf der Oberfläche grün oder blau; und wenn es dann mit Wasser übergossen wird, so färbt es dieses grün. — Wird über Molybdänoxyd trockenes Chlorgas geleitet, während es gelinde erhitzt wird, so bildet sich ein Sublimat von

Krystallschuppen und Nadeln, die aus Molybdän-Acichlorid bestehen. Dasselbe sublimirt sich, ohne durch plötzliche Erhitzung wie die analoge Wolframverbindung zersetzt zu werden (S. 316). Durch Wasser wird es in Molybdänsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt; es löst sich aber nicht klar darin auf, sondern man erhält eine durch sich ausscheidende Molybdänsäure milchichte Flüssigkeit. Das dem Oxyde entsprechende Molybdänchlorid erhält man, wenn Molybdänmetall in Chlorgas erhitzt wird; es ist im trockenen Zustande metallisch glänzend und krystallinisch, hat eine schwarze Farbe, schmilzt bei gelinder Hitze, und verflüchtigt sich als ein sehr dunkelrothes Gas. In Wasser ist das Molybdänchlorid auflöslich. Die concentrirte Auflösung desselben in Wasser hat eine schwarze Farbe, und wird durch Verdünnung mit mehr Wasser grün, braun und endlich gelb. Enthält indessen das Chlorid etwas Molybdän-Acichlorid (was der Fall ist, wenn das mit Chlorgas behandelte Molybdänmetall etwas Oxyd enthielt), so löst es sich mit schöner blauer Farbe in Wasser auf.

Die Auflösung des Molybdänoxyds in Säuren verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in derselben einen schwarzbraunen, voluminösen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Ammoniak hat dieselbe Wirkung.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali giebt in der Molybdänoxydauflösung einen hellbraunen Niederschlag von Molybdänoxydhydrat, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali bringt in der Molybdänoxydauflösung einen hellbraunen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt eben so.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron giebt einen weifsbräunlichen Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure bewirkt keine Veränderung in der Molybdänoxydauflösung.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür, so wie auch

von Kaliumeisencyanid, geben braune Niederschläge in Molybdänoxydauflösungen.

Schwefelammonium bringt einen gelbbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän in der mit Ammoniak gesättigten Molybdänoxydauflösung hervor, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, und aus dieser Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure mit gelbbrauner Farbe gefällt wird.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt zuerst keine Fällung, später aber entsteht dadurch ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Die Molybdänoxydverbindungen haben mit den Molybdänoxydulverbindungen sehr viele Aehnlichkeit, da sich beide gegen die meisten Reagentien ganz gleich verhalten. Das Molybdänoxyd kann jedoch durch seine gröfsere Löslichkeit in einem Uebermaafse einer Auflösung von kohlensaurem Kali vielleicht am besten vom Molybdänoxydul unterschieden werden. — Von anderen ähnlichen Verbindungen unterscheiden sich die des Molybdänoxyds wie die des Oxyduls von denselben.

Molybdänsäure, $\dddot{Mo}$.

Die Molybdänsäure bildet entweder eine weifse Masse oder seidenglänzende Krystallnadeln. In bedeckten Gefäfsen erhitzt, schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die nach dem Erkalten blassgelb und krystallinisch ist. Wird sie beim Zutritt der Luft erhitzt, so raucht sie und sublimirt sich schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur; die sublimirte Säure bildet lange glänzende Krystalle oder auch Schuppen. — Im Wasser ist die Molybdänsäure in sehr geringer Menge löslich; die Auflösung röthet das Lackmuspapier schwach. Legt man die Säure auf blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe stark davon geröthet.

Von Säuren wird die Molybdänsäure leicht aufgelöst, doch vorzüglich nur, ehe sie bis zum Schmelzen erhitzt worden ist. Nach dem Glühen wird sie von den meisten Säuren viel weniger leicht und oft fast gar nicht aufgelöst. Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird die Molybdänsäure aufgelöst; die geschmolzene Masse ist vollkommen und leicht im Wasser löslich.

Die Molybdänsäure wird auch nach dem Schmelzen und

Sublimiren sehr leicht von Auflösungen der reinen und kohlensauren Alkalien aufgelöst; aus letzteren vertreibt sie unter starkem Brausen die Kohlensäure. Auch in Ammoniak ist die geschmolzene Molybdänsäure auflöslich.

In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien entstehen, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure weifse Niederschläge, die aber durch ein Uebermaafs der Säuren und selbst durch vieles Wasser aufgelöst werden. Es erfolgt daher in sehr verdünnten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien keine Fällung durch die erwähnten Säuren. Schwefelsäure und auch Oxalsäure bringen, auch in ziemlich concentrirten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien, keinen Niederschlag hervor.

Die Molybdänsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im Wasser leicht auflöslich sind. Von den Verbindungen der Molybdänsäure mit den Erden und Metalloxyden sind die meisten unauflöslich.

In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien bringt eine Auflösung von Chlorcalcium einen weifsen Niederschlag hervor, der in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich ist. In verdünnten Auflösungen entsteht dieser Niederschlag nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit.

Durch eine Auflösung von Chlorbaryum erfolgt sogleich ein starker weifser, in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure löslicher Niederschlag. Auch in sehr verdünnten Auflösungen erfolgt diese Fällung sogleich.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt auch nach langer Zeit keinen Niederschlag. Durch Zusatz von Ammoniak entsteht aber eine weifse Fällung, die indessen in einer Auflösung von Chlorammonium leicht löslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt einen weifsen Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht auflöslich ist. Letztere Auflösung wird indessen mit der Zeit opalisirend.

Eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt einen gelblichen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist, und durch Ammoniak sogleich schwarz wird. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt zuerst keine Fällung, nach längerer Zeit bildet sie aber einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt

einen starken weifsen Niederschlag, der in Ammoniak nicht löslich, in Salpetersäure aber löslich ist.

Kaliumeisencyanür bewirkt in den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien keinen Niederschlag. Durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure wird ein dicker rothbrauner Niederschlag erzeugt, der durch Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Kaliumeisencyanid verändert ebenfalls die Auflösungen der molybdänsauren Alkalien nicht. Auch nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure bleiben dieselben anfangs noch klar; nach einiger Zeit bildet sich aber eine rothbraune Fällung, die von hellerer Farbe ist, als die, welche durch Kaliumeisencyanür hervorgebracht wird, sich aber auch durch Ammoniak zu einer hellen Flüssigkeit auflöst.

Galläpfelaufguss bringt zwar in den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien keinen Niederschlag hervor, färbt dieselben aber tief blutroth. Hat man jedoch zu der Auflösung etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, so entsteht durch Galläpfelaufguss ein dicker blutrother Niederschlag. Ist indessen die Auflösung mit sehr vielem Wasser verdünnt worden, so entsteht durch Galläpfelaufguss nur eine blutrothe Färbung, aber kein Niederschlag.

In den mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösungen der Molybdänsäure und ihrer Salze wird durch Schwefelwasserstoffwasser, wenn dasselbe in einem Ueberschusse hinzugesetzt wird, ein brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän erzeugt; die über demselben stehende Flüssigkeit ist grün. War nur sehr wenig Molybdänsäure vorhanden, so erhält man durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser nur eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich aber beim Stehen, oder schneller durch Erwärmung, ein brauner Niederschlag absondert. Eben so wirkt ein Strom von Schwefelwasserstoffgas, wenn derselbe so lange hindurchgeleitet wird, dass die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist. Es ist indessen sehr schwer, alles Molybdän als braunes Schwefelmolybdän vollständig zu fällen, so dass die davon abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen farblos ist. Gewöhnlich ist sie schwach grünlich und bläulich oder selbst blau gefärbt, und enthält noch sehr geringe Spuren von Molybdän. Nur durch öfteres Erwärmen und durch neues Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser kann man es endlich dahin bringen, alles Molybdän als Schwefelmetall aus-

zuscheiden. — Wird hingegen zu einer Auflösung der Molybdänsäure nur sehr wenig Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, so dass dasselbe nicht durch den Geruch zu bemerken ist, so erhält man eine blaue Flüssigkeit; mit mehr Schwefelwasserstoffwasser bekommt man eine blaue Flüssigkeit und einen braunen Niederschlag, und erst durch ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser die Erscheinungen, von denen so eben die Rede war. — In den Auflösungen der molybdänsauren Alkalien bewirkt ein Uebermaafs von Schwefelwasserstoffwasser keine Fällung; die Flüssigkeit wird nur goldgelb. Erst bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erfolgt die Fällung des Schwefelmolybdäns. — Schwefelwasserstoffwasser ist von allen Reagentien das geeignetste, um die kleinsten Spuren von Molybdänsäure in einer sauer gemachten Auflösung zu entdecken.

Schwefelammonium zu Auflösungen von molybdänsauren Alkalien gesetzt, bewirkt im Anfange keine Veränderung; nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit aber goldgelb. Concentrirte Auflösungen werden stark braungelb gefärbt. Verdünnte Säuren bewirken darin eine braune Fällung von Schwefelmolybdän.

Setzt man zu der Auflösung eines molybdänsauren Alkali's die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes, so verändert sich erstere noch nicht. Fügt man indessen darauf etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, so färbt sich, besonders beim Erhitzen, die Auflösung schön dunkel blaugrün. Durch einen gröfseren Zusatz des molybdänsauren Alkali's kann die Flüssigkeit auch von schöner rein blauer Farbe erhalten werden. Diese blaue oder grünblaue Auflösung wird durch Uebersättigung mit Kalihydrat oder mit Ammoniak auch beim Erhitzen nicht entfärbt, und kein Molybdänoxyd abgeschieden.

Metallisches Zink reducirt in der Auflösung der Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure, oder in einer Auflösung eines molybdänsauren Alkali's, zu welcher Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse hinzugesetzt worden ist, die Molybdänsäure zu Molybdänoxydul, welches in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit farbt sich daher durch Zink dunkelschwarzbraun (S. 324). Die Reduction der Molybdänsäure zu Molybdänoxydul geschieht indessen nicht plötzlich; daher wird durch die erste Einwirkung des Zinks die Flüssigkeit erst blau, dann grün, und zuletzt schwärzbraun. Zinn zeigt dieselbe Wirkung. — Metallisches Kupfer hingegen färbt die Auflösung eines

molybdänsauren Alkali's, welche durch Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, schön blau, die Auflösung bleibt auch nach längerem Stehen blau; concentrirte Auflösungen werden durch Kupfer erst blau, dann grün und endlich braun. Ist hingegen die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden, so wird dieselbe durch Kupfer braun; die Wirkung erfolgt bisweilen erst nach längerer Zeit.

Zinnchlorür zu der Auflösung eines molybdänsauren Alkali's gesetzt, bewirkt sogleich eine grünblaue Fällung, welche sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer klaren grünen Flüssigkeit auflöst. Durch einen höchst geringen Zusatz von Zinnchlorür erhält man dann eine blaue Auflösung.

Wird die Auflösung eines molybdänsauren Alkali's mit Molybdänmetall, Molybdänoxydul oder Molybdänoxyd gekocht, nachdem man Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt hat, so erhält man eine Flüssigkeit von schöner dunkelblauer Farbe, welche eine Auflösung von molybdänsaurem Molybdänoxyd in Chlorwasserstoffsäure ist. Am leichtesten erhält man aus einer Auflösung von einem molybdänsauren Alkali diese blaue Flüssigkeit, wenn man sie mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt, darauf in einen kleinen Theil dieser Flüssigkeit eine Stange Zink oder Zinn setzt, und nach Wegnahme derselben die dunkelschwarzbraune, Molybdänoxydul enthaltende Flüssigkeit zu der noch nicht reducirten Auflösung des molybdänsauren Alkali's setzt. Ist nicht genug Chlorwasserstoffsäure vorhanden gewesen, so erhält man aufser der blauen Flüssigkeit noch einen blauen Niederschlag. Wird die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, so verliert sie die blaue Farbe; es setzt sich ein schwarzbrauner Niederschlag von Molybdänoxyd ab, während das Alkali sich mit der Molybdänsäure verbindet.

Werden molybdänsaure Alkalien mit Chlorammonium geglüht, so wird das Ganze in ein Gemenge von Molybdänoxyd und alkalisches Chlormetall verwandelt. Wasser löst letzteres auf, und lässt das Molybdänoxyd ungelöst zurück.

Durch die Flamme des Löthrohrs schmilzt die Molybdänsäure auf Kohle im Oxydationsfeuer, wird braun, breitet sich aus, verflüchtigt sich, und setzt sich auf der Kohle in einiger Entfernung als ein gelbliches, oft krystallinisches Pulver ab, das bei der Abkühlung weifs wird. Es bildet sich dabei, wenn dieser Beschlag durchs Erhitzen weiter getrieben wird, ein dünner

nicht flüchtiger Ueberzug von Molybdänoxyd, welcher nach dem Erkalten dunkel kupferroth und von Metallglanz erscheint. Durchs Reductionsfeuer geht der gröfste Theil der Molybdänsäure in die Kohle, und kann bei starkem Feuer ohne Zusatz von Soda zu Metall reducirt werden, das nach Abschlämmung der Kohle als graues metallisches Pulver erhalten werden kann. Schwefelmolybdän giebt bei gutem Oxydationsfeuer auf Kohle unter Entwicklung von schweflichter Säure ähnliche Beschläge wie Molybdänsäure. — Von Borax wird die Molybdänsäure auf Platindraht zu einem klaren Glase aufgelöst, das bei einem grofsen Zusatz in der Wärme gelb, und nach dem Erkalten farblos ist. Durch einen gröfseren Zusatz wird die Perle in der Wärme dunkelgelb, und beim Erkalten opalisirend, und durch einen noch gröfseren Zusatz erhält man in der Wärme ein dunkelrothes und nach dem Erkalten ein email-blaulichgraues Glas. Im Reductionsfeuer wird die Boraxperle braun, und bei einem gröfseren Zusatze von Molybdänsäure ganz undurchsichtig. Bei einem guten Feuer wird dann Molybdänoxyd abgeschieden, welches als schwarzbraune Flocken in einem klaren gelblichen Glase schwimmt. In Phosphorsalz wird die Molybdänsäure auf Platindraht in der Oxydationsflamme zu einem klaren Glase aufgelöst, das in der Wärme grünlich ist, beim Erkalten aber fast farblos wird. Auf Kohle wird das Glas in der Wärme schwarzgrün, nach der Abkühlung schön grün, beinahe wie von Chromoxyd. Im Reductionsfeuer wird das Glas auf Platindraht und auf Kohle dunkelschwarzgrün gefärbt, beim Erkalten ist die Farbe durchsichtig grün. Molybdänoxyd wird im Phosphorsalz durchs Reductionsfeuer nicht ausgeschieden. — Mit Soda schmilzt die Molybdänsäure auf Platindraht unter Brausen zu einem klaren Glase, das bei der Abkühlung milchweifs wird. Auf Kohle wird in der inneren Flamme die Molybdänsäure zu Metall reducirt, das beim Abschlämmen der Kohle als ein eisengraues Pulver erhalten werden kann. (Plattner und Berzelius.)

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit Molybdänoxyd sind von blauer und grüner Farbe; sie sind im Wasser löslich, aber in salzhaltigen Flüssigkeiten unlöslich. Die schön blaue wässerige Auflösung wird durch ein Uebermaafs von Alkali zersetzt, es scheidet sich Molybdänoxyd aus, während sich molyb-

dänsaures Alkali auflöst. In verdünnten Auflösungen geschieht dies erst beim Erhitzen.

Die Molybdänsäure kann also durch das Verhalten ihrer sauer gemachten Auflösungen gegen Schwefelwasserstoffwasser, und durch die Auflöslichkeit des entstandenen Schwefelmolybdäns in Schwefelammonium, so wie durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre erkannt werden. Wegen der blauen Verbindungen, welche die Molybdänsäure bildet, kann sie vielleicht mit der Wolframsäure verwechselt werden, von welcher sie sich aber durch ihre gröfsere Auflöslichkeit in Säuren, durch ihre Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit so wie besonders in Auflösungen durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff unterscheidet. — In den Verbindungen der Molybdänsäure mit den meisten Metalloxyden kann man aus den Auflösungen derselben die Molybdänsäure durch Uebersättigung mit Ammoniak und Hinzufügung von Schwefelammonium von den Metalloxyden, die in unlösliche Schwefelmetalle verwandelt werden, trennen. Aus der Auflösung in Schwefelammonium fällt man durch eine verdünnte Säure braunes Schwefelmolybdän, das man durch Rösten in Molybdänsäure verwandeln kann.

Organische Säuren, namentlich Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure bringen, selbst in ziemlich concentrirten Auflösungen der molybdänsauren Alkalien, keine Fällungen hervor. Chlorwasserstoffsäure kann dann noch oft in einer solchen Auflösung, besonders wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, eine Fällung bewirken, die aber wieder von einem Uebermaafs der Oxalsäure und Weinsteinsäure gelöst wird. — Zweifach-weinsteinsaures Kali löst durchs Kochen mit Wasser selbst die geschmolzene Molybdänsäure auf, was sonst die meisten unorganischen Säuren nicht zu thun vermögen. Es ist dies daher oft das beste Mittel, die geschmolzene Molybdänsäure aufzulösen.

Setzt man zu einer farblosen Auflösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure etwas von irgend einer organischen Materie, wie Alkohol, Zucker, Essigsäure, Weinsteinsäure u. s. w., so wird sie sogleich schön blau gefärbt. Bei Verdünnung mit vielem Wasser verschwindet indessen die blaue Farbe, und man erhält eine farblose Auflösung.

XLVI. Vanadin, V.

Das Vanadin hat in seinem metallischen Zustande viel Aehnlichkeit mit dem Molybdän. Es ist nicht völlig silberweifs, von starkem, wenn auch nicht gleichförmigem Glanze, völlig ungeschmeidig, und lässt sich leicht in ein eisengraues Pulver verwandeln. In der Luft und im Wasser oxydirt es sich nicht, aber beim Aufbewahren wird es allmälig weniger glänzend, und erhält einen Stich ins Rothe. Es entzündet sich an der Luft noch vor dem Rothglühen, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu einem schwarzen, nicht geschmolzenen Oxyde. Von kochender, selbst concentrirter Schwefelsäure, Chlorwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen, wohl aber wird es von Salpetersäure und von Königswasser leicht aufgelöst; die Auflösung ist schön dunkelblau. Von einer Auflösung von Kalihydrat wird es auch beim Kochen nicht aufgelöst. Es erleidet auch keine Veränderung, wenn es beim Ausschluss der Luft bis zum Rothglühen mit den Hydraten der Alkalien erhitzt wird. Es zersetzt kohlensaures Alkali auch nicht in der Glühhitze. Weder aus sauren, noch aus alkalischen Auflösungen lässt sich das Vanadin vermittelst Zinks auf nassem Wege reduciren. (Berzelius.) — Wie sich das Vanadin bei erhöhter Temperatur gegen Wasserdämpfe verhält, ist noch nicht untersucht.

Vanadinsuboxyd, $\dot{V}$.

Das Vanadinsuboxyd, wenn es durch Reduction der Vanadinsäure in der Glühhitze vermittelst Wasserstoffgas erhalten wird, ist schwarz und halb metallisch glänzend. Es ist unschmelzbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich, verbrennt wie Zunder, und verwandelt sich in schwarzes Oxyd. Der Luft ausgesetzt, fängt es nach einiger Zeit an sich zu oxydiren, ohne sich im Ansehn zu verändern; je weniger hoch die Temperatur war, bei welcher es sich gebildet hatte, um so rascher geht diese Oxydation vor sich. Legt man es dann in Wasser, so sieht man, wie dasselbe sich davon schön grün färbt. Von Säuren und Alkalien wird das Suboxyd nicht aufgelöst; lässt man es indessen kurze Zeit darin liegen, so entstehen Verbindungen von

Vanadinoxyd mit der Säure oder dem Alkali, aus demselben Grunde, weshalb sich das Wasser färbt. Die Säuren lösen das Suboxyd nicht einmal beim Kochen auf, die Salpetersäure ausgenommen, von welcher es mit blauer Farbe und unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas aufgelöst wird. Durch Chlorgas wird das Suboxyd in Vanadinchlorid und in Vanadinsäure verwandelt. (Berzelius.)

Vanadinoxyd (vanadinichte Säure), $\dot{V}$.

Auf trockenem Wege dargestellt, ist es schwarz, erdig und bei einer Temperatur, die vom Glase ausgehalten wird, nicht schmelzbar. — Das Hydrat des Oxyds ist eine grauweifse, leichte, sich schwer im Wasser absetzende Masse. Hat man beim Trocknen derselben den Zutritt der Luft vermieden, so behält es nach dem Trocknen seine grauweifse Farbe; ist dies aber nicht der Fall, so oxydirt sich das Hydrat rasch an der Luft, und wird zuerst braun, darauf grün und nach dem Trocknen schwarz. Dies findet auch statt, wenn das trockene Oxyd in lufthaltigen Gefäfsen aufbewahrt wird. Das Hydrat, wenn es durch Fällung der Auflösung seiner Salze vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhalten worden ist, enthält stets etwas Kohlensäure, jedoch nur Spuren, welche unwesentlich zu sein scheinen. Im Wasser ist es unlöslich; lässt man es aber lange darin liegen, so färbt sich das Wasser nach und nach grün, indem das Oxyd sich höher oxydirt.

Das Vanadinoxyd verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen. Mit Säuren bildet das Oxyd Vanadinoxydsalze. Das Hydrat des Oxyds wird leichter von den Säuren aufgelöst, als das geglühte Oxyd, welches nur langsam, aber vollständig aufgelöst wird. Enthält das geglühte Oxyd etwas vanadinsaures Vanadinoxyd, so wird es von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor aufgelöst.

Die Auflösung der Vanadinoxydsalze in Wasser ist schön blau, aber nicht sehr dunkel, sondern nur mittelblau. Auch die Auflösung des dem Oxyde entsprechenden Vanadinchlorürs ist blau, zuweilen jedoch auch braun. Die Auflösungen mehrerer Vanadinoxydsalze werden grün, wenn sie der Luft ausgesetzt werden. Sie schmecken süfslich zusammenziehend, vollkommen wie die Auflösungen der Eisenoxydulsalze.

In den Auflösungen der Vanadinoxydsalze bringen Auflösungen der Hydrate und der einfach-kohlensauren Alkalien einen grauweifsen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der von einem Ueberschuss des Alkali's aufgelöst wird; die Auflösung, welche bei Anwendung der kohlensauren Alkalien vanadinichtsaures und zweifach-kohlensaures Alkali enthält, hat eine braune Farbe. Durch einen noch gröfseren Ueberschuss des Alkali's entsteht ein brauner Niederschlag von vanadinichtsaurem Kali, das wohl in reinem Wasser eine braune Auflösung bildet, in einem alkalischen Wasser hingegen schwerlöslich ist.

Die Auflösungen der zweifach-kohlensauren Alkalien bringen ebenfalls in den Vanadinoxydauflösungen einen grauen Niederschlag von Vanadinoxydhydrat hervor, der in einem Ueberschuss des Alkali's löslich ist. Die Farbe der Auflösung ist blassblau.

Ammoniak im Ueberschuss erzeugt ebenfalls einen braunen Niederschlag, der mit reinem Wasser zwar eine braune Auflösung bildet, aber vollkommen unlöslich ist, wenn dasselbe Ammoniak enthält, weshalb dann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür giebt mit den Auflösungen der Vanadinoxydsalze einen gelben Niederschlag von Vanadineisencyanür, der in Säuren unlöslich ist und an der Luft grün wird.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanid fällt in den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine gallertartige grüne Masse von Vanadineisencyanid.

Schwefelammonium bringt in den Auflösungen der neutralen Vanadinoxydsalze einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelvanadin hervor, der in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich ist; die Auflösung hat eine tiefe Purpurfarbe. Verdünnte Säuren fällen aus der Auflösung Schwefelvanadin.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in den neutralen und sauren Vanadinoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Galläpfelaufguss ertheilt den Auflösungen der Vanadinoxydsalze eine so dunkelblaue Farbe, dass dieselben wie Dinte aussehen. Lässt man die Flüssigkeit ruhig stehen, so senkt sich ein voluminöser schwarzer Niederschlag von gerbsaurem

Vanadinoxyd in einer durchscheinenden, etwas bläulichen Flüssigkeit nieder.

Die Vanadinoxydsalze in fester Gestalt sind dunkelblau, einige indessen hellblau, andere auch grünlich. Die wasserfreien Salze sind gewöhnlich braun, zuweilen auch grün; beide aber, die braunen und die grünen, lösen sich mit blauer Farbe in Wasser auf. Die basischen Salze des Vanadinoxyds sind braun.

Die vanadinichtsauren Salze, in welchen das Vanadinoxyd die Säure ist, sind braun. Nur die, welche Alkalien zur Base haben, sind löslich. Im feuchten Zustande oxydiren sie sich zu vanadinsauren Salzen. Durch Schwefelwasserstoffwasser nehmen die Auflösungen der alkalischen Salze eine schöne purpurrothe Farbe, ähnlich der der übermangansauren Salze, an, welche Farbe von der Bildung eines Schwefelsalzes herrührt. Durch freie Säure werden die Auflösungen der Salze schön blau, und verwandeln sich in Doppelsalze, die Alkali und Vanadinoxyd zur Base haben. Durch Galläpfelaufguss werden die Auflösungen schwarzblau, wie die der vanadinsauren Salze. — Die vanadinichtsauren Salze der Erden und Metalloxyde sind im Wasser unlöslich, und werden als braune Pulver gefällt. Beim Auswaschen auf dem Filtrum werden sie leicht grün. (Berzelius.)

Das Verhalten des Vanadinoxyds vor dem Löthrohr ist dem der Vanadinsäure ähnlich, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

Wie sich die Verbindungen des Vanadinoxyds von anderen Substanzen unterscheiden, wird weiter unten bei der Vanadinsäure gezeigt werden.

Gewisse organische Säuren, namentlich die nicht-flüchtigen, verändern wesentlich das Verhalten des Vanadinoxyds gegen Reagentien. Enthält die Auflösung eines Vanadinoxydsalzes Weinsteinsäure, so wird das Oxyd von einem Ueberschuss von Ammoniak nicht gefällt, sondern darin aufgelöst. Die Auflösung hat eine ausgezeichnet schöne Purpurfarbe, die einen Stich ins Blaue hat. Die Farbe der Auflösung verliert sich schnell beim Zutritt der Luft, indem sich dann vanadinsaures Ammoniak bildet.

Vanadinsäure, $\ddot{V}$.

Die Vanadinsäure bildet, wenn sie durch Erhitzung des vanadinsauren Ammoniaks beim Zutritt der Luft erhalten worden ist, ein Pulver, das, nach dem Grade seiner Zertheilung, ziegelroth oder rostgelb ist, und durch Reiben stets eine um so hellere Rostfarbe erhält, je feiner es gerieben wird. Sie schmilzt bei anfangender Glühhitze, ohne zersetzt zu werden, wenn man dabei die Berührung mit reducirenden Körpern vermeidet. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer Masse, welche aus einem Aggregat von einzelnen Krystallen besteht. Bei dieser Krystallisation wird so viel Wärme frei, dass die Masse, welche vorher schon zu glühen aufgehört hat, von Neuem ins Glühen geräth. Sie ist stark glänzend, hat eine rothe, ins Orange überspielende Farbe, und ist an dünnen Kanten gelb durchscheinend. Schmelzt man die Säure, ehe sie noch vollständig oxydirt ist, so dass sie also noch Vanadinoxyd enthält, so krystallisirt sie nicht auf die eben erwähnte Weise, sondern im Erstarrungs-Augenblick entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält Durch einen sehr geringen Gehalt von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und ins Violette spielend.

Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig. Sie kann selbst Weifsglühhitze ertragen, ohne Sauerstoff zu verlieren, wenn sie nicht mit reducirenden Körpern vermengt ist. Sie ist im Wasser sehr schwer auflöslich, daher auch die Auflösung geschmacklos ist; doch röthet die Säure feuchtes Lackmuspapier, auf welches sie gelegt wird, sehr stark. Als Pulver mit Wasser gemengt, schlämmt sie sich darin zu einer gelben Milch auf, welche sich, wie Thonwasser, nur sehr langsam und erst nach mehreren Tagen klärt. Die so fein vertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz so wie das unter Wasser auf metallischem Eisen gebildete Eisenoxydhydrat. Die gelbe milchichte Flüssigkeit besitzt eine rein gelbe Farbe, ist geschmacklos, röthet Lackmuspapier, und hinterlässt nach dem Eintrocknen nicht ganz ein Tausendstel ihres Gewichts an Vanadinsäure.

Im reinen Alkohol ist die Vanadinsäure unauflöslich; im wasserhaltigen löst sie sich in einem geringen Grade auf. Auf

nassem Wege wird sie leicht zu Oxyd reducirt, besonders wenn sie mit einer anderen Säure verbunden ist. Selbst salpetrichte Säure oxydirt sich auf ihre Kosten; denn mischt man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure, so wird die Flüssigkeit bald blau. Aufserdem wird sie von sehr vielen Metallen zu Oxyd reducirt, ferner von schweflichter und phosphorichter Säure, von Oxalsäure, von den Oxydsalzen mehrerer Metalle u. s. w.

Die Vanadinsäure hat mit der Molybdän- und Wolframsäure in der Hinsicht viele Aehnlichkeit, dass sie gegen stärkere Säuren eine Base ist, dahingegen gegen Basen sich wie eine starke Säure verhält.

Die Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren sind roth oder citronengelb, bisweilen aber auch farblos. Ihr Geschmack ist stark zusammenziehend, wie der der Eisenoxydsalze, und hinterher säuerlich. Sind die Säuren genau mit Vanadinsäure gesättigt, so trüben sich die Auflösungen beim Aufkochen oder beim Abdunsten und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche basische Salze sind. Oft entfärben sich die Auflösungen dieser Salze vollständig, wenn man sie erhitzt. Der Luft lange ausgesetzt, werden diese Auflösungen oft nach und nach grün, was wohl der reducirenden Wirkung des Staubes in der Luft zugeschrieben werden muss. Durch viele desoxydirende Körper, namentlich durch Schwefelwasserstoff, durch manche organische Substanzen u. s. w. werden diese Auflösungen blau.

Chlorwasserstoffsäure löst die Vanadinsäure auf, und färbt sich dadurch oranienroth; nach und nach entwickelt die Auflösung Chlor, daher die Auflösungen derselben in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche nach einiger Zeit grün werden, Gold und Platin auflösen. — Das der Vanadinsäure entsprechende flüssige und flüchtige Chlorid, das eine hellgelbe Farbe hat, löst sich zwar in Wasser zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit auf, aber nach einigen Tagen wird dieselbe, unter Entwicklung von Chlor, erst grün und dann blau. Erhitzung befördert diese Reduction.

Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt in den Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren einen grünen, flockigen Niederschlag hervor, der von Säuren nicht gelöst wird.

Schwefelammonium färbt die Auflösungen der Vanadinsäure bierroth. War die Auflösung durch eine andere Säure sauer, oder setzt man zu der bierrothen Flüssigkeit Chlorwas-

serstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen braunen Niederschlag von Schwefelvanadin, welcher heller als der ist, der unter ähnlichen Umständen in Vanadinoxydsalzen hervorgebracht wird. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit gewöhnlich blau. In einem Ueberschusse von Schwefelammonium, so wie in Auflösungen reiner und kohlensaurer Alkalien, ist der braune Niederschlag auflöslich.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt in den Auflösungen der Vanadinsäure einen graubraunen Niederschlag, welcher ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel ist, und nicht aus Schwefelvanadin besteht. In sauer gemachten Auflösungen entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag von Vanadinoxyd.

Galläpfelaufguss giebt in den neutralen Auflösungen der Vanadinsäure in Säuren nach einiger Zeit einen schwarzblauen Niederschlag.

Die Salze, welche die Vanadinsäure mit Basen bildet, ertragen Glühhitze, ohne Sauerstoff zu verlieren. Sie sind fast alle im Wasser auflöslich; einige von ihnen sind jedoch sehr schwerlöslich, aber nicht vollkommen unlöslich, wie z. B. die Verbindungen der Vanadinsäure mit der Baryterde und dem Bleioxyd. Diese Salze sind aber in Salpetersäure löslich. Setzt man zu der sauren Auflösung Schwefelsäure, so werden die Basen als schwefelsaure Salze abgeschieden. Die Zersetzung ist zwar unvollständig, aber hinreichend, um in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Vanadinsäure erkennen zu können. — Die Verbindungen der Vanadinsäure mit den Alkalien sind schwerlöslich, besonders wenn das Wasser alkalisch ist oder Salze aufgelöst enthält. Das vanadinsaure Ammoniak ist z. B. in einer Auflösung von Chlorammonium unlöslich. In Alkohol sind die vanadinsauren Salze gröfstentheils nicht löslich.

Die vanadinsauren Salze können bei gleicher Base von verschiedener Farbe und in mehreren Sättigungsstufen erhalten werden. Die vanadinsauren Salze mit Säureüberschuss sind fast immer oranienroth, jedoch einige nur gelb, was jedoch gewöhnlich von den Dimensionen der Krystalle abhängt, indem die gröfseren gewöhnlich roth sind. Unter den neutralen vanadinsauren Salzen indessen giebt es verschiedene, welche bisweilen farblos, bisweilen stark gelb sind. Die letztere Farbe scheint diesen Salzen ursprünglich anzugehören, und deshalb geben fast alle Basen mehr oder weniger rein gelbe neutrale Salze mit der

Vanadinsäure. Allein verschiedene der stärkeren Basen, nämlich alle Alkalien und alkalischen Erden, die Oxyde des Zinks, des Cadmiums, des Bleies, und gewissermafsen auch das des Silbers, geben aufserdem auch farblose Salze, ohne dass eine Verschiedenheit in der Neutralität der Salze eintritt. Gewöhnlich geht das gelbe Salz durch Erwärmung in das farblose über; bei einer gewissen Temperatur, die noch nicht die des kochenden Wassers erreicht, verliert es schnell seine Farbe und wird farblos, es mag aufgelöst sein, oder in einer Flüssigkeit liegen, in welcher man es erwärmt. Salze, welche farblos werden können, verlieren auch die Farbe ohne Erhitzung, wenn man sie hinreichend lange sich selbst überlässt, besonders wenn ein Ueberschuss von Base zugegen ist, was bei den gelben Salzen der Alkalien sogar nothwendig ist, wenn sie farblos werden sollen, obgleich dieser Ueberschuss nicht mit dem Salze verbunden wird, und eben sowohl aus kohlensaurem wie aus reinem Alkali bestehen kann.

Die vanadinsauren Salze haben keinen eigenthümlichen, von der Säure herrührenden Geschmack. Wenn sie mit einer Säure vermischt werden, werden sie gelb oder roth, aber diese Farbe verschwindet oft nach einiger Zeit, wenn die zugesetzte Säure eine der stärkeren ist, und im Ueberschuss zugesetzt wird.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Vanadinsäure folgendermafsen: Für sich auf der Kohle schmilzt sie, und wird an der Berührungsfläche mit der Kohle reducirt, in welche dieser Theil eindringt und sich darin befestigt; der gröfste Theil bleibt aber auf der Kohle, hat nun Farbe und Glanz von Graphit, und ist Vanadinsuboxyd. In Borax und Phosphorsalz löst sich die Vanadinsäure in der äufseren Flamme zu einem klaren Glase auf, das von einem geringen Zusatze farblos, von einem gröfseren aber gelb gefärbt ist; in der inneren Flamme wird das Glas schön grün, wie eine Perle, die durch Chrom grün gefärbt worden ist. Ist indessen die Perle sehr gefärbt, so erscheint sie, während sie noch heifs ist, bräunlich, und die schöne grüne Farbe kommt erst nach dem Erkalten zum Vorschein. Die blaue Farbe der Vanadinsalze kann in den Flüssen nicht hervorgebracht werden, selbst nicht, wenn man ihnen Zinn zusetzt. Durch die äufsere Flamme wird die grüne Perle des Vanadins in Gelb umgeändert, und bei einem kleineren Zusatze der Vanadinverbindung ganz farblos geblasen. Dies ist besonders mit dem Boraxglase leicht zu bewirken. — Mit Soda schmilzt die Vana-

dinsäure zusammen und zieht sich in die Kohle, wird aber nicht zu Metall reducirt.

Aehnlich wie die Molybdän- und Wolframsäure bildet auch die Vanadinsäure mit dem Oxyde Verbindungen, die im Wasser löslich, und theils purpurfarben, theils grün, theils oraniengelb sind. Sie entstehen theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Verbindung von Säure und Oxyd auf trockenem oder nassem Wege.

Das Vanadin hat also in seinen Verbindungen die meiste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Urans, Molybdäns, Wolframs, und besonders mit denen des Chroms.

Mit Chrom ist das Vanadin in seinen Verbindungen am leichtesten zu verwechseln; es sollen jedoch erst weiter unten die wichtigsten Unterschiede der Verbindungen beider Metalle erwähnt werden.

Mit Uran hat das Vanadin in der Hinsicht Aehnlichkeit, dass ersteres ein grünes Oxyd-Oxydul und ein gelbes Oxyd hat, und dass die Reactionen vor dem Löthrohre sich einander gleichen. Die Auflösungen des gelben Uranoxyds in Säuren, welche eine gelbe Farbe haben, werden indessen durch Ammoniak gelb gefällt; der entstandene Niederschlag verändert durch Erwärmen seine Farbe nicht, während die Auflösungen der Vanadinsäure, mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, beim Erhitzen farblos werden, und bei Gegenwart von Chlorammonium ein weifses Pulver von vanadinsaurem Ammoniak absetzen. Von einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak werden zwar die Uranoxydauflösungen nicht gefällt, wenn dasselbe in einem grofsen Ueberschusse hinzugesetzt wird, jedoch werden sie durch längeres Kochen niedergeschlagen, was bei den Auflösungen der Vanadinsäure nicht eintrifft. Mit Auflösungen von Kaliumeisencyanür geben die Uranoxydauflösungen einen rothbraunen, die der Vanadinsäure einen grünen Niederschlag.

Mit dem Molybdän hat das Vanadin Aehnlichkeit, weil beide Verbindungen geben können, deren Auflösungen blau sind. Indessen die blauen Auflösungen, welche das Molybdän bildet, verlieren, mit einer Auflösung von Kali gekocht, ihre blaue Farbe

und werden farblos, während sich schwarzbraunes Molybdänoxyd absetzt; in den blauen Auflösungen des Vanadinoxyds hingegen fällen Alkalien einen grauweifsen Niederschlag, und beim Ueberschusse der Alkalien ist die überstehende Flüssigkeit braun.

Das Wolfram kann auch blaue Auflösungen geben, jedoch in anderer Hinsicht hat das Vanadin mit dem Wolfram nicht viel Aehnlichkeit, unterscheidet sich auch schon hinreichend von ihm vor dem Löthrohr.

Sehr viele organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, Citronensäure, Zucker, Alkohol u. s. w. reduciren die Vanadinsäure zu Oxyd.

XLVII. Chrom, Cr.

Das Chrom hat im metallischen Zustande eine weifsgraue Farbe, ist spröde, und sehr schwer schmelzbar. Es verändert sich an der Luft nicht, selbst wenn es beim Zutritt derselben erhitzt wird. Oft erhält man es auch als schwarzes Pulver, welches beim Glühen an der Luft sich entzündet, und ein braunes Oxyd bildet. Wenn Chromchlorid mit Wasserstoffgas, aber beim völligen Ausschluss der atmosphärischen Luft, in der Hitze behandelt wird, so erhält man nach Berzelius neben Chromchlorür auf dem Boden der Glaskugel auch eine glänzende Belegung von metallischem Chrom, das nach Auflösung des Chlorürs in Wasser rein erhalten werden kann. Dieses metallische Chrom ist in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffgasentwicklung auflöslich; die Auflösung ist grün und enthält Chromchlorid (€r€l^3), nicht Chromchlorür (Cr€l). Auch das durch Kalium aus Chromchlorid dargestellte metallische pulverförmige Chrom löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffgasentwicklung auf, und wird von Salpetersäure oxydirt. — Das nach anderen Methoden durch Reduction aus dem Oxyde bei sehr hoher Hitze dargestellte metallische Chrom wird von Salpetersäure und selbst von Königswasser fast gar nicht, oder nur sehr wenig angegriffen.

Bei erhöhter Temperatur zersetzt das Chrom das Wasser und verwandelt sich unter Wasserstoffgasentwicklung in Chromoxyd.

Chromoxydul, $\dot{C}r$.

Das Oxydul, im wasserfreien Zustande, ist unbekannt, und scheint auch kaum zu existiren. Das Hydrat, aus der Auflösung des Chromchlorürs durch Kalihydratlösung erhalten, ist gelb; nach dem Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre dunkelbraun. Durch Beimengung von etwas Oxyd wird die Farbe schmutzig. In concentrirten Säuren ist es ohne Anwendung von Wärme nur langsam, in verdünnten fast gar nicht löslich; selbst mit Königswasser gekocht, ertheilt es diesem kaum eine Farbe. Beim Glühen, auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wird es durch Zersetzung des Wassers in Oxyd verwandelt. — Das dem Oxydul entsprechende Chlorür, welches durch Behandlung des Chlorids mit Wasserstoffgas, aber bei sorgfältiger Vermeidung des Zutritts der kleinsten Menge von atmosphärischer Luft, erhalten wird, bildet weifse, seidenglänzende Krystalle, die sich im luftfreien Wasser mit blauer, und im lufthaltigen Wasser mit grüner Farbe auflösen. Auflösungen von Kalihydrat bringen beim Zutritt oder wenigstens bei nicht völligem Ausschluss derselben in der Lösung unter Wasserstoffgasentwicklung eine braune Fällung hervor, welche ein Oxyd-Oxydul ist. Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle erzeugen eine schwarze Fällung von Schwefelchrom, die sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht auflöst. (Moberg und Péligot.)

Chromoxyd, $\dddot{\overline{C}r}$.

Das Chromoxyd ist als Hydrat grünlichgrau, wenn es stärker getrocknet worden ist, grün. Es löst sich in Säuren leicht auf; die Auflösung hat, wenn bei derselben Wärme angewandt worden ist, oder wenn man das Hydrat mit warmem Wasser ausgesüfst hat, eine dunkle smaragdgrüne Farbe, selbst wenn sie verdünnt ist; bei durchscheinendem Kerzenlicht indessen erscheint die Farbe der Auflösung röthlich violet. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt beim Erhitzen das Chromoxydhydrat in unlösliches schwefelsaures Chromoxyd von blass röthlichweifser Farbe. — Durchs Erhitzen an der Luft verliert das Hy-

drat seinen Wassergehalt und verwandelt sich in braunes Chromsuperoxyd. Wenn es anfängt zu glühen, zeigt sich eine starke Feuererscheinung. Es entweicht dabei Sauerstoff, und das Superoxyd verwandelt sich in wasserfreies Oxyd. Beim Glühen in Wasserstoffgas und in Kohlensäuregas verliert das Chromoxydhydrat seinen Wassergehalt, und verwandelt sich ebenfalls unter Entwicklung einer Feuererscheinung in wasserfreies Oxyd. Die Feuererscheinung erfolgt in diesem Falle bei höherer Temperatur, als in atmosphärischer Luft. Die Farbe des geglühten Oxyds ist dunkelgrün; nach dem Glühen ist es in Säuren unauflöslich; auch Schwefelsäure kann es selbst beim Kochen nicht verändern. Es bleibt durch diese Behandlung mit Schwefelsäure grün; hinzugefügtes Wasser löst dann nur eine kleine Menge Chromoxyd auf, und die Auflösung ist wenig grün gefärbt. — Die Farbe der krystallisirten Chromoxydsalze, besonders der Doppelsalze, welche durch die Verbindung mit Salzen entstehen, welche stärkere Basen enthalten (wie z. B. des sogenannten Chromalauns), ist gewöhnlich dunkel violet, in grofsen Krystallen fast schwarz; die Auflösung derselben in kaltem Wasser ist bläulich violet, bei durchscheinendem Lichte röthlich. Wird die Auflösung gekocht, oder selbst nur schwach erhitzt, so wird sie smaragdgrün. Auch durch aufserordentlich langes Stehen wird eine kalt bereitete violette Chromoxydauflösung nach und nach smaragdgrün. — Die violetten Auflösungen geben krystallisirte Salze, besonders durch freiwilliges Abdampfen; die grünen Auflösungen geben beim Abdampfen gewöhnlich keine krystallisirten Salze, sondern bilden einen dunkelgrünen Syrup, der sich mit smaragdgrüner Farbe wieder im Wasser auflöst. Nach und nach kann durch freiwilliges Verdampfen die Farbe dieser Auflösung sich ins Blau-Violette ändern, und ein violettes Salz aus derselben anschiefsen. Erwärmt man aber eine grüne Chromoxydauflösung mit Salpersäure, so wird sie nach dem Erkalten blau. — Der Geschmack der Chromoxydauflösungen ist süfs.

Die Auflösung des dem Chromoxyde entsprechenden Chromchlorürs ist smaragdgrün. Abgedampft giebt sie einen dunkelgrünen Syrup, der beim Glühen an der Luft unter Chlorentwicklung sich in Chromoxyd verwandelt. — Das durch Sublimation, in einer Atmosphäre von Chlorgas erhaltene Chlorid hat eine schöne pfirsichblüthrothe Farbe und ein glimmerartiges Ansehen; es ist sehr schwer flüchtig. Durchs Erhitzen an der atmosphärischen Luft wird es unter Chlorentwicklung in Chromoxyd ver-

wandelt. Es ist ganz vollkommen unlöslich in Wasser, in Säuren und in verdünnten alkalischen Auflösungen. Auch durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt; die Säure kann von dem unveränderten Chlorid abdestillirt werden. Durchs Erhitzen mit concentrirten Auflösungen von Kalihydrat und selbst auch mit denen von kohlensauren Alkalien wird es zersetzt, doch äufserst schwierig und langsam. In einer Auflösung, die selbst eine nur sehr kleine Menge von Chromchlorür enthält, ist es nach Péligot leicht löslich.

Die blau violetten Auflösungen der Chromoxydsalze verhalten sich gegen manche Reagentien anders als die grünen, welche aus jenen durchs Kochen entstanden sind.

Eine Auflösung von Kalihydrat bringt in beiden, wenn sie in geringer Menge hinzugesetzt wird, einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor, der sich mit Leichtigkeit in der Kälte in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen auflöst. Die Farbe der Auflösung ist dann immer grün. Eine Auflösung von Chlorammonium fällt daraus schon in der Kälte einen voluminösen graugrünlichen Niederschlag von Chromoxyd, der beim Kerzenlichte röthlich violet erscheint. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist farblos. — Wird die Auflösung des Chromoxyds in dem Ueberschuss von Kalihydrat gekocht, so schlägt sich das aufgelöste Chromoxyd mit grüner Farbe vollständig nieder, und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist wasserhell. Auch beim Kerzenlicht ist die Farbe dieses Niederschlages grün.

Ammoniak giebt in beiden Arten der Chromoxydauflösungen einen graublauen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der einen Stich ins Violette hat. Beim Kerzenlicht sieht dieser Niederschlag ganz violet aus. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist röthlich gefärbt, und enthält noch Chromoxyd aufgelöst, und zwar um so mehr, je mehr Ammoniak hinzugefügt worden ist. Durch ein längeres Erhitzen oder durch längeres Kochen kann das Chromoxyd vollständig gefällt werden.

Eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali und Natron bewirkt in Chromoxydauflösungen einen hellgrünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, welcher indessen noch Kohlensäure enthält. Er wird durch längeres Stehen fast blau, und sieht beim Kerzenlicht violet aus. Durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wird aber sehr viel vom Niederschlage wieder aufgelöst, so dass dann die über demselben stehende Flüs-

sigkeit grün ist und später bläulich erscheint. In einem sehr grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels löst sich das gefällte Oxyd vollständig auf. Aus dieser Auflösung wird durchs Kochen nichts gefällt.

Eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali fällt unter Brausen aus der Chromoxydauflösung einen hellgrünen Niederschlag, der eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie der, welcher durch eine Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali erhalten wird. Durch einen Ueberschuss des Reagens kann eine vollständige Auflösung erhalten werden, die grünlich gefärbt ist. Nach und nach setzt sich aus derselben ein Niederschlag ab, der durchs Stehen bläulich wird; eben so färbt sich die darüber stehende Flüssigkeit, aber in einem sehr geringen Grade. — Beim Kerzenlicht sieht der Niederschlag violet aus.

Eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wirkt ähnlich.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt in der neutralen blauen Chromoxydauflösung einen blau violetten Niederschlag hervor, der schwer ist und sich bald senkt; die über demselben stehende Flüssigkeit ist höchst schwach röthlich violet gefärbt. — In der grünen Chromoxydauflösung wird durch phosphorsaures Natron zuerst keine Fällung erzeugt; nach einiger Zeit bildet sich ein voluminöser grüner Niederschlag, der auch beim Kerzenlicht grün aussieht. — Ist eine grüne Chromoxydauflösung durchs Erhitzen mit Salpetersäure in eine blaue verwandelt worden, so giebt sie, wenn die freie Säure beinahe mit Ammoniak gesättigt worden ist, mit phosphorsaurem Natron einen blau violetten Niederschlag, und verhält sich, wie eine ursprünglich blaue Auflösung.

Setzt man zu einer blauen Chromoxydauflösung eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser, und darauf Ammoniak im Uebermaafs, so erhält man eine blau violette Flüssigkeit ohne einen Niederschlag. Nach sehr langer Zeit bildet sich ein blauer Niederschlag, aber es bleibt noch viel Chromoxyd aufgelöst, welches die Auflösung violet färbt. Durchs Kochen entsteht dieser Niederschlag sogleich. Die Auflösung eines schweflichtsauren Alkali's wirkt wie die reine schweflichte Säure. — Setzt man zur grünen Chromoxydauflösung schweflichte Säure, so erhält man durch Ammoniak sogleich einen grünen Niederschlag, aber viel Chromoxyd bleibt aufgelöst, welches der Flüssigkeit eine roth violette Färbung giebt.

Eine Auflösung von Oxalsäure erzeugt in den Chromoxydauflösungen keinen Niederschlag.

Eine Auflösung von Cyankalium bewirkt eine graugrünliche Fällung, die in einem Ueberschusse von Cyankalium nicht löslich ist.

Kohlensaure Baryterde fällt schon in der Kälte aus beiden Arten der Chromoxydauflösungen das Chromoxyd gänzlich, wiewohl langsam und erst nach ziemlich langer Zeit. Der Niederschlag ist immer grünlich, und die über demselben stehende Flüssigkeit ganz farblos.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, auch Galläpfelaufguss bewirken keine Fällung. Auch wenn zu den Chromoxydauflösungen etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt wird, entstehen keine Niederschläge.

Eine Auflösung von chromsaurem Kali färbt eine saure Chromoxydauflösung dunkel braungelb; beim Zusatz von Ammoniak entsteht dann ein braungelber Niederschlag von Chromsuperoxydhydrat, während die über demselben stehende Flüssigkeit braungelb gefärbt bleibt. In einer neutralen Chromoxydauflösung entsteht durch Zusatz einer Auflösung von chromsaurem Kali sogleich ein gelber Niederschlag von chromsaurem Chromoxyd, und die über demselben stehende Flüssigkeit ist braungelb gefärbt.

Schwefelammonium bringt in einer neutralen Chromoxydauflösung unter Brausen und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas einen grünlichen Niederschlag von Chromoxydhydrat hervor.

Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in sauren und neutralen Chromoxydauflösungen keine Fällung.

Die neutralen auflöslichen Salze des Chromoxyds röthen das Lackmuspapier. Die Auflösungen der Chromoxydsalze werden durchs Kochen, auch wenn dasselbe lange fortgesetzt wird, nicht gefällt. Durchs Glühen werden die in Wasser auflöslichen Salze des Chromoxyds zersetzt.

Die in Wasser unlöslichen Salze des Chromoxyds lösen sich meistentheils im ungeglühten Zustande in Säuren auf. Die Auflösungen dieser Verbindungen verhalten sich oft wie saure Auflösungen des reinen Chromoxyds, und man kann daher in ihnen die Säure, mit welcher das Chromoxyd die im Wasser unlöslichen Verbindungen bildete, oft leicht übersehen. Manche Chrom-

oxydverbindungen sind aber vollständig unauflöslich, selbst in den stärksten Säuren. Zu diesen gehört namentlich das röthlich weifse schwefelsaure Chromoxyd mit Ueberschuss an Schwefelsäure, welches durchs Erhitzen des Chromoxydhydrates mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, so wie auch das grüne schwefelsaure Chromoxyd-Kali, das durch Schmelzen von Chromoxyd (auch von geglühtem) mit zweifach-schwefelsaurem Kali, und durch Auswaschen der geschmolzenen Masse mit Wasser bereitet worden ist. Diese Verbindungen sind nicht nur in Säuren unauflöslich, sondern auch durch alkalische Auflösungen nicht zersetzbar. Namentlich ist Ammoniak ohne Wirkung auf sie, auch nach langer Digestion in der Wärme. Nur wenn sie mit Auflösungen von Kalihydrat lange und anhaltend gekocht und digerirt worden sind, so wird nach und nach das Chromoxyd in ihnen in die Modification verwandelt, welche in Säuren auflöslich ist, und eine grüne Auflösung mit ihnen giebt. — Durch Schmelzen mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali werden diese unlöslichen Verbindungen des Chromoxyds am besten zersetzt. Man schmelzt so lange, bis die Masse nicht mehr schäumt. Das Schmelzen, wenn eben so viel, oder mehr kohlensaures Alkali als salpetersaures Alkali angewandt worden ist, kann man ohne Schaden im Platintiegel vornehmen. Das Chromoxyd wird hierbei vollständig zu Chromsäure oxydirt; die geschmolzene Masse enthält chromsaures Alkali, und ist im Wasser ganz auflöslich, wenn in der unlöslichen Chromoxydsubstanz nicht Stoffe vorhanden waren, welche mit der Chromsäure unlösliche Verbindungen geben. Durchs Schmelzen mit salpetersauren Alkalien wird das Chromoxyd in allen Verbindungen in Chromsäure verwandelt, die sich mit dem Alkali des salpetersauren Salzes verbindet.

Vor dem Löthrohr erkennt man das Chromoxyd und dessen Verbindungen sehr leicht an der schönen smaragdgrünen Farbe, welche durch dasselbe den Flüssen mitgetheilt wird. Durch die blofse Flamme des Löthrohrs wird das Chromoxyd nicht verändert. In Borax löst es sich sehr langsam auf. Auf Platindraht in der äufseren Flamme ist das Glas, so lange es warm ist, gelb, und bei einem gröfseren Zusatze dunkelroth, nach dem Erkalten gelbgrün. In der inneren Flamme ist die Farbe des Glases schön grün. In Phosphorsalz wird es zu einem klaren Glase aufgelöst, das warm nicht so schön rein grün erscheint, wie nach dem Erkalten. In der inneren Flamme er-

scheint die grüne Farbe noch etwas dunkler. Von Soda wird das Chromoxyd auf Platindraht in der äufseren Flamme zu einem dunkel braungelben Glase aufgelöst, das beim Erkalten undurchsichtig und gelb wird. In der inneren Flamme wird das Glas undurchsichtig, und nach dem Erkalten grün. Auf Kohle kann das Oxyd durch Soda nicht reducirt werden. (Berzelius.)

Die meisten Verbindungen des Chromoxyds lassen sich also im trockenen Zustande schon in kleinen Mengen durch das Löthrohr von anderen ähnlichen unterscheiden. Von den Kupferoxydverbindungen können sie durch das Verhalten in den Flüssen in der inneren Löthrohrflamme, namentlich auch bei einem Zusatze von Zinn, unterschieden werden, welches letztere auf die Chromoxydflüsse keinen Einfluss ausübt. — In den Auflösungen erkennt man die Chromoxydsalze an der grünen Farbe derselben, welche bei allen, wenigstens nach dem Erhitzen, grün ist. Sie unterscheiden sich von den grünen Auflösungen anderer Substanzen dadurch, dass in ihnen durch Schwefelwasserstoffwasser kein Niederschlag und überhaupt keine Veränderung hervorgebracht wird. Mit dem Uranoxyd-Oxydul hat das Chromoxyd sowohl in seinen Auflösungen, als auch in seinem Verhalten vor dem Löthrohre Aehnlichkeit. Die Auflösungen des Uranoxyduls und des Oxyd-Oxyduls werden durch Salpetersäure gelb, und enthalten dann Uranoxyd; sie unterscheiden sich ferner von den Chromoxydverbindungen durch ihr Verhalten gegen Oxalsäure, Kaliumeisencyanür und Schwefelammonium. — Wie die Chromoxydverbindungen von den Verbindungen des Vanadinoxyds sich gut unterscheiden lassen, soll weiter unten bei der Chromsäure gezeigt werden.

Die Gegenwart von nicht-flüchtigen organischen Säuren, namentlich von Weinsteinsäure, kann das Verhalten der Chromoxydauflösungen gegen Reagentien wesentlich verändern. Ist diese Säure zu Chromoxydauflösungen gesetzt, so entsteht zwar durch Ammoniak in denselben ein graugrünlicher Niederschlag, aber viel Chromoxyd bleibt aufgelöst; die blauen und grünen Chromoxydauflösungen verhalten sich in dieser Hinsicht fast gleich. Erhitzt man aber nach dem Zusatze von Ammoniak das Ganze, so löst sich der Niederschlag auf; nach dem Erkal-

ten bleibt die Auflösung klar. Sie hat eine smaragdgrüne Farbe. — Ist aus einer Auflösung von einfach- oder zweifach-chromsaurem Kali durch Weinsteinsäure die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden, so hat die Auflösung eine roth violette Farbe; durch Ammoniak wird sie, ohne erhitzt zu werden, smaragdgrün, ohne einen Niederschlag fallen zu lassen.

Chromsuperoxyd, $\ddot{\mathrm{Cr}}$.

Es entsteht, wenn Chromoxydhydrat beim Zutritt der Luft stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt wird; das Oxydhydrat verändert dadurch seine grüne Farbe, nachdem es sein Wasser verloren hat, in eine braune, und oxydirt sich höher zu Chromsuperoxyd. Wird dasselbe bis zum Glühen erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoff, und das Superoxyd verwandelt sich in wasserfreies grünes Oxyd.

Das Superoxyd mit Chlornatrium gemengt, und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt nur Chlorgas, und nicht rothe Dämpfe von Chrom-Acichlorid. Auch mit reiner Chlorwasserstoffsäure erhitzt, giebt es nur Chlorgas, und löst sich darin auf; die Auflösung enthält Chromchlorid. Eine Auflösung von Kalihydrat lässt es unverändert, und löst aus ihm keine Chromsäure auf.

Das Hydrat des Superoxyds entsteht durchs Vermischen von Auflösungen von schwefelsaurem Chromoxyd und zweifach-chromsaurem Kali unter Zusatz von Ammoniak. Durch langes Auswaschen mit Wasser wird es zersetzt, und Chromsäure aufgelöst, so dass endlich nur Chromoxydhydrat zurückbleibt. Kocht man es mit einer Auflösung von Kalihydrat, so geschieht die Zersetzung leichter, indem sich chromsaures Kali auflöst, und Chromoxydhydrat zurückgelassen wird. Wird das Hydrat vorsichtig erhitzt, so verliert es sein Wasser, und hinterlässt wasserfreies Superoxyd von schwarzer Farbe, das jedoch ein dunkelbraunes Pulver giebt, und beim Glühen unter Entwicklung einer Feuererscheinung sich in grünes Oxyd verwandelt. (Krüger.)

Chromsäure, $\dddot{\mathrm{Cr}}$.

Die Chromsäure bildet in ihrem reinen Zustande ein braunrothes Pulver, oder rothe, wollige, lockere, gewöhnlich aber scharlachrothe Krystalle. Erwärmt wird sie schwarz. Erhitzt

man sie auf einem Platinblech, so zersetzt sie sich in Chromoxyd und in Sauerstoffgas, wobei, durch das Glühen des Chromoxyds, eine Feuererscheinung entsteht. Hat man die Säure durch Abdampfen aus ihrer Auflösung in Wasser erhalten, so zeigt beim Erhitzen derselben das entstehende Chromoxyd diese Feuererscheinung nicht. Die Säure zerfliefst an der Luft zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit; sie löst sich in einer geringen Menge Wasser zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die, wie concentrirte Schwefelsäure, Papier und andere organische Substanzen zerfrisst. Mit mehr Wasser verdünnt, ist die Auflösung gelb oder braungelb; sie schmeckt sauer und röthet das Lackmuspapier. Beim Trocknen erscheint dasselbe aber dann gebleicht; bei einer gewissen Concentration färbt sie aber dasselbe gelb; die Haut des Körpers erhält durch sie dieselbe Farbe. Auch in Alkohol löst sie sich leicht auf, doch zersetzt sie sich in dieser Auflösung schnell. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte zu einer braungelben Flüssigkeit auf, aus welcher sich Krystalle von Chromsäure absetzen können; bei längerem Erhitzen, bis zur anfangenden Verflüchtigung der Schwefelsäure, wird die Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung erst zu chromsaurem Chromoxyd, dann aber zu Chromoxyd reducirt, das mit der Schwefelsäure in Wasser zum Theil mit grüner Farbe auflösliches, zum Theil unlösliches schwefelsaures Chromoxyd bildet. Verdünnte Schwefelsäure bringt diese Wirkung nicht hervor.

Das der Chromsäure analog zusammengesetzte Chlorid ist bis jetzt noch nicht im reinen, wasserfreien Zustande dargestellt worden. Aber ein Aci-Chlorid, eine Verbindung dieses Chlorids mit Chromsäure ($Cr\,Gl^3 + 2\,\ddot{C}r$) entsteht leicht, wenn man chromsaure Salze mit Chlornatrium mengt, und dieses Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und etwas erwärmt. Es ist eine blutrothe, starke rothe Dämpfe ausstofsende Flüssigkeit. In vielem Wasser löst sie sich auf; die Auflösung enthält Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure, die sich bei einer gewissen Concentration gegenseitig zersetzen (siehe weiter unten).

Die Chromsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im Wasser auflöslich sind. Sie entstehen, wenn Chromoxyd oder Chromoxydverbindungen mit salpetersauren Alkalien, oder mit den Hydraten der Alkalien, oder auch mit kohlensauren Alkalien beim Zutritt der Luft geglüht werden. Im letzteren

Falle ist aber eine sehr bedeutende Hitze dazu erforderlich. Die neutralen Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien sind gelb, die sauren oranienroth; die wässerigen Auflösungen dieser Salze haben dieselbe Farbe. Die der sauren chromsauren Alkalien färben das blaue Lackmuspapier gelb; beim Trocknen erscheint dasselbe gebleicht. Setzt man zu den gelben Auflösungen der neutralen Salze irgend eine Säure, so färbt sich die Flüssigkeit oranienroth, indem sich saures chromsaures Alkali bildet. Dies geschieht auch im Anfange durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, doch zersetzt diese nach einiger Zeit die Chromsäure. — Mit den meisten Erden und mehreren Metalloxyden bildet die Chromsäure Verbindungen, die in Wasser, und oft auch in verdünnten Säuren schwerlöslich oder unlöslich sind. Sie haben gewöhnlich eine gelbe oder rothe Farbe. Manche gelben unlöslichen chromsauren Verbindungen bekommen, wenn sie basisch werden, eine ähnliche rothe Farbe, wie die sauren chromsauren Salze. Dies ist der Fall bei dem Niederschlage des chromsauren Bleioxyds, dessen gelbe Farbe durch einen Zusatz von Ammoniak in eine rothe verwandelt wird (S. 139). Mit Erden und Metalloxyden bildet die Chromsäure nicht saure Salze. — Da man sich oft der chromsauren Alkalien als Reagens für mehrere Basen bedient, so ist im Vorhergehenden das Verhalten dieser Basen gegen eine Auflösung von chromsaurem Kali angegeben worden.

In den chromsauren Salzen, deren Basen zu den schwachen gehören, wird durchs Glühen die Chromsäure unter Sauerstoffgasentwicklung in Chromoxyd verwandelt. Auch die überschüssige Säure in den sauren alkalischen Salzen erleidet, aber erst durch sehr heftiges Glühen, dieselbe Veränderung; das Chromoxyd ist dann mit neutralem chromsauren Alkali gemengt, und kann durch Auflösung desselben vermittelst Wasser als krystallinische grüne Blättchen erhalten werden. Die neutralen alkalischen Salze werden durchs Erhitzen nicht verändert.

Concentrirte Schwefelsäure verändert beim Erhitzen selbst die concentrirten Auflösungen der chromsauren Salze nicht. Aus den trockenen chromsauren Salzen aber wird durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Sauerstoffgas entwickelt, und es bildet sich dabei unlösliches schwefelsaures Chromoxyd, oder Verbindungen desselben mit anderen Basen.

Salpetersäure verändert die Chromsäure in den chromsauren Salzen nicht. Wird aber zu der concentrirten Auflösung

der Chromsäure oder eines chromsauren Alkali's, rothe rauchende Salpetersäure gesetzt, so findet schon in der Kälte eine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd statt. Die Auflösung wird dadurch erst dunkelbraun, und enthält dann chromsaures Chromoxyd; endlich wird sie grünblau. Beim Erhitzen erfolgt diese Veränderung schneller. Die grünblaue Flüssigkeit wird durchs Verdünnen mit Wasser noch mehr blau, und verhält sich nach der Sättigung mit Ammoniak gegen phosphorsaures Natron mehr wie eine blaue Chromoxydauflösung (S. 348).

Die chromsauren Salze werden in ihren Auflösungen, wie die Auflösung der Chromsäure selbst, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es entwickelt sich dabei Chlor, und die Chromsäure wird zuerst zu chromsaurem Chromoxyd, und endlich zu Chromoxyd reducirt. Diese Zersetzung geschieht in der Kälte und in einer verdünnten Auflösung sehr langsam, beim Erhitzen und in einer concentrirten Auflösung schneller; doch dauert es sehr lange, bis die Zersetzung vollendet ist. Am schnellsten ist die Zersetzung vollendet, wenn man die trockenen chromsauren Salze im gepulverten Zustande mit starker Chlorwasserstoffsäure so lange kocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Auflösung ist dann aus dem Oranienrothen durchs Braune ins Smaragdgrüne übergegangen. — Zuerst wird, wenn das alkalische Salz neutral und die Auflösung desselben daher gelb ist, diese Auflösung durch die Chlorwasserstoffsäure, wie durch andere Säuren, oranienroth gefärbt; bei einer sehr verdünnten Auflösung bleibt dieselbe auch nach langer Zeit eben so gefärbt, so dass Chlorwasserstoffsäure und Chromsäure in sehr verdünnten Auflösungen in der Kälte sich nicht gegenseitig zersetzen. Eine concentrirtere Auflösung wird durchs Kochen braun; sie aber vollständig in eine grüne zu verwandeln, erfordert ein aufserordentlich langes Kochen. Die Zersetzung ist erst dann vollständig geschehen, wenn die Flüssigkeit beim Erhitzen nicht mehr nach Chlor riecht, und sie verhält sich dann gegen Reagentien wie eine grüne Auflösung von Chromoxyd (S. 346). Enthielt das chromsaure Salz Schwefelsäure, so kann erst nach Zersetzung der Chromsäure durch Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart der Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes entdeckt werden. — Wenn man auflösliche oder unauflösliche chromsaure Salze in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst, und dann das Ganze er-

hitzt, so kann das sich entwickelnde Chlorgas an seiner eigenthümlichen Farbe erkannt werden.

Wird zu der Auflösung eines neutralen chromsauren Alkali's eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gegossen, so entsteht sogleich zuerst ein gelbbrauner Niederschlag, der durch mehr hinzugefügtes Eisenoxydulsalz zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit sich auflöst, die sich durch einen noch gröfseren Zusatz desselben in eine grüne Auflösung verwandelt, welche Chromoxyd enthält. Zweifach-chromsaures Kali verhält sich gegen Eisenoxydulsalze ähnlich.

Setzt man zu der Auflösung eines neutralen chromsauren Alkali's Zinnchlorür, so entsteht erst nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eine grüne, Chromoxyd enthaltende Flüssigkeit. Eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali wird durch Zinnchlorür sogleich grün, auch ohne Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

Schwefelammonium fällt aus einer neutralen Auflösung eines alkalischen chromsauren Salzes einen schönen grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat. Vollständig wird das Chrom erst nach dem Erhitzen als Oxyd ausgeschieden. Der Niederschlag ist mit Schwefel gemengt, der ungelöst zurückbleibt, wenn man das Oxydhydrat in einer Säure auflöst. — In einer Auflösung eines zweifach-chromsauren alkalischen Salzes wird durch Schwefelammonium sogleich ein bräunlich grüner Niederschlag erzeugt. Durchs Kochen wird auch in diesem Falle alles Chrom als grünes Oxydhydrat ausgeschieden.

Fügt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes, zu welcher eine Säure, z. B. Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure, gesetzt worden ist, oder zu der Auflösung der Chromsäure selbst, einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, so verändert sich die Farbe der Flüssigkeit, und sie wird endlich grün, indem sich die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, welches in der angewandten Säure aufgelöst bleibt. Es wird hierbei, wenn der Versuch in der Kälte geschieht, keine Schwefelsäure gebildet. Erst nach einer gewissen Zeit fängt Schwefel an sich auszuscheiden, wodurch die Flüssigkeit milchicht wird. Wenn man die Auflösung etwas erwärmt, während Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet wird, so geschieht die Zersetzung der Chromsäure in Chromoxyd schneller; aber es bildet sich dann viel Schwefelsäure,

und daher ist die Menge des sich ausscheidenden Schwefels geringer. Es versteht sich, dass hierbei kein Metalloxyd zugegen sein darf, das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt werden kann. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit verhält sich wie eine Auflösung von Chromoxyd.

Eine Auflösung von Oxalsäure reducirt die Chromsäure in der Auflösung eines chromsauren Salzes unter Kohlensäuregasentwicklung zu Chromoxyd, langsam in der Kälte, schneller durchs Erhitzen. Die Auflösung sieht rothviolett aus. Mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wird die Flüssigkeit smaragdgrün, ohne einen Niederschlag fallen zu lassen.

Setzt man zu der Auflösung eines chromsauren Salzes eine Säure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, und fügt dann ein schweflichtsaures Salz hinzu, so wird aus diesem, wenn eine gehörige Menge von dem chromsauren Salze vorhanden ist, keine schweflichte Säure entwickelt, sondern die Chromsäure wird zu Chromoxyd reducirt, welches die Flüssigkeit grün färbt. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht durch schweflichte Säure weit schneller, als durch Chlorwasserstoffsäure und durch Schwefelwasserstoffgas. Die grüne Auflösung des Chromoxyds wird durch Ammoniak nicht gefällt (S. 348).

Metallisches Zink bewirkt in der Auflösung eines neutralen und selbst eines sauren chromsauren Salzes keine Veränderung. Wird aber zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so wird durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd die Flüssigkeit grün gefärbt.

Wenn man die chromsauren Salze, sie mögen auflöslich oder unlöslich sein, mit Chlornatrium zusammenreibt, sie in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann erhitzt, so entwickelt sich unter Schäumen ein rothes Gas, welches den leeren Raum der Glasröhre anfüllt, und sich zu einer braunrothen Flüssigkeit von Chrom-Acichlorid verdichtet. — Wendet man statt der Chlorverbindung eine Bromverbindung an, so entwickelt sich ein Gas, das fast dieselbe Farbe hat, und sich ebenfalls zu einer braunrothen Flüssigkeit verdichtet, welche indessen aus reinem Brom besteht.

Vor dem Löthrohre verhält sich die Chromsäure in den chromsauren Verbindungen wie Chromoxyd (S. 350).

Die Chromsäure zeigt also so viele charakteristische Eigenschaften, dass sie so leicht nicht mit einer anderen Säure verwechselt werden kann. Durch die leichte Reduction zu Chromoxyd kann sie besonders gut erkannt werden, da sich dasselbe nicht nur in Auflösungen, sondern auch durch das Löthrohr leicht entdecken lässt (S. 350). Wenn man in einer sehr verdünnten Auflösung eines chromsauren Salzes die Chromsäure mit Sicherheit erkennen will, so fällt man sie am besten durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul; durch das Glühen des chromsauren Quecksilberoxyduls erhält man Chromoxyd, das man in der kleinsten Menge durch das Löthrohr untersuchen kann.

Die Chromsäure, oder überhaupt die Verbindungen des Chroms, können aber leicht mit denen des Vanadins verwechselt werden. Die Verbindungen beider färben Borax und Phosphorsalz vor dem Löthrohre auf dieselbe Weise grün. Beide unterscheiden sich aber dadurch, dass in der äufseren Flamme die grünen Perlen des Vanadins in Gelb umgeändert werden, während die des Chroms, wenigstens die des Phosphorsalzes in der äufseren und inneren Flamme grün sind. — Die Chromsäure und die Vanadinsäure sind beide roth, und geben beide Salze, die eine gelbe Farbe haben, und deren Auflösungen durch Zusatz einer Säure roth werden. Indessen behalten die Auflösungen der chromsauren alkalischen Salze beim Erhitzen ihre Farbe, die der vanadinsauren werden aber dadurch farblos. Die Chromsäure ist im Wasser leicht löslich, die Auflösung schmeckt scharf sauer; die Vanadinsäure ist, wenn sie nicht zugleich auch Vanadinoxyd enthält (in welchem Falle die Auflösung eine grüne Farbe hat), im Wasser sehr schwer auflöslich, daher die Auflösung, obgleich sie eine gelbe Farbe hat, geschmacklos ist. Die Chromsäure verliert beim Glühen Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, was bei der Vanadinsäure nicht der Fall ist (S. 339). — Das Oxyd des Chroms ist grün, in Alkali unauflöslich, wenigstens nach dem Kochen, es oxydirt sich beim Glühen nicht, wenn es nicht mit starken Basen gemengt ist, und ist im Wasser unauflöslich. Das Oxyd des Vanadins ist auch grün, wenn es Vanadinsäure enthält, aber dann löslich im Wasser und in Alkali, und oxydirt sich beim Glühen. Der entscheidendste Unterschied beider Oxyde ist der, dass das Chromoxyd mit Kohle innig gemengt, und das Gemenge in einem Strome von Chlorgas stark geglüht, ein sehr schwer flüchtiges krystallinisches pfir-

sichblüthrothes Chlorid giebt (S. 346), während die Oxyde des Vanadins, auch das indifferente Suboxyd, auf gleiche Weise behandelt, flüchtiges flüssiges Vanadinsuperchlorid geben (S. 340).

Eine grofse Menge von organischen Substanzen reduciren die Chromsäure zu Chromoxyd unter Entwicklung von Kohlensäuregas. Besonders schnell geschieht diese Reduction in den Auflösungen der chromsauren Salze durch nicht-flüchtige organische Säuren, wie durch Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure, vorzüglich wenn sie damit erhitzt werden, wobei das Kohlensäuregas unter Brausen entweicht. Setzt man zu einer Auflösung von einfach-chromsaurem Kali Weinsteinsäure, so wird die gelbe Auflösung wie durch andere Säuren oranienroth, und es setzt sich ein bedeutender Niederschlag von zweifach-weinsteinsaurem Kali ab. Mit der Zeit wird die Auflösung roth violett, was weit schneller durchs Kochen geschieht, in welchem Falle der abgesetzte Weinstein verschwindet, und nach dem Erkalten in weit kleinerer Menge wieder erscheint. Durch Ammoniak im Uebermaafse wird die Auflösung in beiden Fällen smaragdgrün, ohne dass ein Niederschlag erscheint. — Eine Auflösung von Traubensäure verhält sich ähnlich; nur verschwindet beim Kochen das entstandene zweifach-traubensaure Kali ganz, und erzeugt sich beim Erkalten nicht wieder. Auch diese Auflösung wird durch Ammoniak im Ueberschuss smaragdgrün, ohne eine Fällung zu zeigen. — Citronensäure verändert die Auflösung des chromsauren Kali's, die dadurch nur oranienroth wird, weit langsamer als Weinstein- und Traubensäure. Nach längerer Zeit bildet sich aber eine Auflösung, die ein merkwürdiges Farbenspiel zeigt; sie ist grün, aber bei durchscheinendem Lichte braunroth. Durchs Kochen wird die Reduction der Chromsäure beschleunigt. Ammoniak im Uebermaafs bewirkt keine Fällung; die Flüssigkeit wird braun violett. — Essigsäure bewirkt keine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, selbst wenn die Auflösung lange gekocht wird. — Andere nicht saure organische Substanzen wie Zucker, Alkohol u. s. w. bewirken in den Auflösungen der chromsauren Alkalien nur äufserst langsam eine theilweise Reduction der Chromsäure. Etwas schneller erfolgt sie dadurch in den Auflösungen der sauren chromsauren Salze; eine Entwicklung von Kohlensäure ist aber dann natürlich nicht zu bemerken. Setzt man

aber einige Tropfen von verdünnter Schwefelsäure hinzu, so erfolgt die Reduction, besonders beim Erwärmen, äufserst rasch, und das Kohlensäuregas entweicht dabei unter Brausen. Fügt man zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung eines chromsauren Salzes Alkohol hinzu, so wird die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd aufserordentlich beschleunigt; es entwickelt sich dann statt des Chlors Chloräther. Auch andere organische Substanzen beschleunigen die Reduction der Chromsäure bedeutend, wenn sie gemeinschaftlich mit Chlorwasserstoffsäure zu Auflösungen chromsaurer Salze gesetzt werden. — Wird krystallisirte Chromsäure mit starkem Alkohol so befeuchtet, dass die atmosphärische Luft nicht von der Chromsäure abgeschlossen wird, so wird dieselbe mit Heftigkeit und unter solcher Wärmeentwicklung zersetzt, dass der überschüssige Alkohol sich entzündet. Aether wirkt ähnlich.

XLVIII. Arsenik, As.

Das künstlich dargestellte Arsenik, so wie das in der Natur vorkommende (Scherbenkobalt) bildet, wenn es einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, Rinden und concentrische Schalen von schwarzer Farbe, ohne metallischen Glanz, die aber im Bruch stahlgrau und stark metallisch glänzend sind. Frisch sublimirt, hat es ebenfalls in nicht zu dünnen Rinden Metallglanz, in sehr dünnen Ueberzügen erscheint es aber schwarz und in noch dünneren sogar braun. Das metallisch glänzende Arsenik von stahlgrauer Farbe läuft an der Luft an, verliert den metallischen Glanz und wird schwarz. Man kann das Arsenik auch in deutlichen Krystallen erhalten, die nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbar sind. In trockener atmosphärischer Luft erhält sich der metallische Glanz des Arseniks. Wird Arsenik unter Einwirkung von Luft mit Wasser in Berührung gebracht, so verwandelt es sich nach und nach in arsenichte Säure. — Das Arsenik ist spröde und lässt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich gänzlich, ohne vorher zu schmelzen; die Dämpfe haben einen sehr charakteristischen knoblauchartigen Geruch, durch welchen die geringsten Spuren von Arsenik sicher und leicht erkannt werden können. Wenn das Arsenik beim Zutritt der at-

mosphärischen Luft erhitzt wird, so verflüchtigt es sich mit einem weifsen Rauche, der aus arsenichter Säure besteht; bei stärkerer Hitze oder beim Erhitzen in Sauerstoffgas brennt es mit einer blassen bläulichen Flamme. Das specif. Gewicht des Arseniks ist 5,7 bis 5,95.

Von Salpetersäure wird das Arsenik beim Erhitzen oxydirt, aber fast nur (besonders von schwacher Säure) zu arsenichter Säure, die in sehr geringer Menge in der Salpetersäure aufgelöst wird. Stärkere Salpetersäure oxydirt das Arsenik beim Erhitzen zum Theil zu Arseniksäure. In Chlorwasserstoffsäure ist das Arsenik nicht löslich, aber einige Arsenikmetalle, wie Arsenikzinn und Arsenikzink, können sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas auflösen. Durch Chlorgas wird das metallische Arsenik schon bei gewöhnlicher Temperatur in Arsenikchlorid ($AsCl^3$) verwandelt. Wird gepulvertes metallisches Arsenik mit chlorsaurem Kali gemengt, und das Gemenge, in Papier gewickelt, auf dem Ambos mit einem Hammer stark geschlagen, so verpufft es heftig und entzündet sich. Auch durch Berührung mit einem bis zum Glühen erhitzten Körper verbrennt das Gemenge mit solcher Heftigkeit, dass Alles wie beim Abbrennen des Schiefspulvers umhergeschleudert wird, und kein Rückstand bleibt. — Selbst bei starker Hitze werden Wasserdämpfe durch metallisches Arsenik nicht zersetzt.

Wird eine Auflösung von irgend einer oxydirten Arsenikverbindung zu verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, in welche metallisches Zink gelegt worden ist, gesetzt, so scheidet sich zwar Arsenik metallisch aus, aber es entwickelt sich neben Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas. Wendet man statt der Auflösung einer oxydirten Arsenikverbindung eine Auflösung von Schwefelarsenik in Kalilösung an, so wird nur sehr wenig, aber doch etwas Arsenikwasserstoffgas neben dem Wasserstoffgase entbunden. Leitet man das Gemenge von Arsenikwasserstoffgas und von Wasserstoffgas, nachdem es durch Chlorcalcium getrocknet worden ist, durch eine enge Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, und erhitzt diese an einer Stelle durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen, so setzt sich nicht weit von der erhitzten Stelle ein metallischer Spiegel von Arsenik ab, auch wenn die kleinsten Mengen von einer Arsenikverbindung angewandt worden waren. Denn es zersetzt sich schon durchs blofse Glühen

das Arsenikwasserstoffgas in Wasserstoffgas und in metallisches Arsenik. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gasgemenge strömt, nicht, zündet dieses aber an, so brennt es mit einer weifslichen Flamme, und unter Ausstofsung eines weifsen Rauches von arsenichter Säure. Hält man in die Flamme einen kalten Körper, z. B. eine weifse Porcellanplatte oder eine Porcellanschale, so setzen sich darauf schwarze, bei sehr kleinen Mengen von Arsenik braune Flecken von metallischem Arsenik ab. Diese Flecke, so wie auch der in der erhitzten Glasröhre abgesetzte Metallspiegel haben sehr viele Aehnlichkeit mit dem metallischen Antimon, welches aus dem Antimonwasserstoffgas auf eine ganz ähnliche Weise erhalten worden ist (S. 259). Durch die Einwirkung der Hitze wird das Antimonwasserstoffgas leichter vollständig zersetzt als das Arsenikwasserstoffgas. Strömt letzteres, mit vielem Wasserstoffgas gemengt, langsam durch eine Röhre von kleinem Durchmesser und von mehreren Fufs Länge, so muss dieselbe an vier oder fünf Stellen zu gleicher Zeit durch Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge zum Glühen erhitzt werden, wenn alles Arsenik sich aus dem Gase ausscheiden, und reines Wasserstoffgas entweichen soll, dessen Flamme auf weifsem Porcellan keine Metallflecke mehr absetzt. Man erhält dann vier oder fünf Metallspiegel von Arsenik. Behandelt man auf ähnliche Weise eine Mengung von Antimonwasserstoffgas mit vielem Wasserstoffgas, so sind dazu nur drei Spiritusflammen nöthig, um unter ähnlichen Umständen ein ähnliches Resultat zu erhalten. — Es soll weiter unten gezeigt werden, wie sich die kleinen Mengen von metallischem Antimon und Arsenik am sichersten unterscheiden lassen.

Die Verbindungen des metallischen Arseniks mit anderen Metallen (Arsenikmetalle) verhalten sich bei erhöhter Temperatur verschieden. Die höheren Arsenikverbindungen der Metalle geben beim Ausschluss der Luft ein Sublimat von metallischem Arsenik, und verwandeln sich in niedrige, welche bei der höchsten Temperatur ihren Arsenikgehalt nicht fahren lassen. Es sind dies namentlich die Verbindungen des Arseniks mit dem Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und anderen Metallen. Mit der Löthrohrflamme, auch beim Zutritt der Luft, erhitzt, geben daher die höheren Arsenikstufen der Metalle leicht den charakteristischen knoblauchartigen Geruch, und bei einer kleinen Menge der Verbindung kann dieser Arsenikgeruch schon in weiter Entfernung bemerkt werden. Bei den niederen Arsenikstufen die-

ser Metalle hingegen, ist es oft schwer, denselben deutlich wahrzunehmen. Denn wenn sie stark beim Zutritt der Luft erhitzt werden, so geben sie oft nur arsenichte Säure, welche diesen knoblauchartigen Geruch nicht zeigt. Um ihn zu erhalten, muss man die Verbindung rösten, darauf auf Kohle in einem guten Reductionsfeuer behandeln, und dann sogleich die Probe unter die Nase führen. Oft erhält man nur einen Arsenikgeruch, wenn man die geröstete Probe mit Soda auf Kohle beim Reductionsfeuer schmelzt. Aber sehr kleine Mengen von Arsenik, namentlich wenn sie mit sehr vielem Eisen, Kobalt und Nickel verbunden sind, findet man auch auf diese Weise nicht, und nur durch eine Untersuchung auf nassem Wege kann man sich von der Gegenwart des Arseniks in ihnen überzeugen.

Werden die Arsenikmetalle mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickeln einige, namentlich die mit Zink und Zinn, neben dem Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas; andere sind darin unlöslich, oder fast unlöslich, wenn auch sonst die Metalle derselben von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden können, wie z. B. Arseniknickel und Kupfernickel, Speiskobalt und Arsenikeisen. Nur wenn diese Arsenikmetalle wenig Arsenik enthalten, löst sich ein Theil des mit dem Arsenik verbundenen Metalls in der Chlorwasserstoffsäure auf; wie dies z. B. bei der künstlich bereiteten Nickelspeise der Fall ist. Entwickelt man durch metallisches Eisen vermittelst Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure Wasserstoffgas, und setzt darauf eine Auflösung von arsenichter Säure hinzu, so erhält man zwar neben dem Wasserstoffgas auch Arsenikwasserstoffgas, aber schwieriger und weniger als wenn statt des Eisens Zink angewandt worden ist. — Durch Salpetersäure werden die Arsenikmetalle vollständig oxydirt; aber das Arsenik verwandelt sich gröfstentheils nur in arsenichte Säure. Enthalten sie daher viel Arsenik, so scheidet sich nach der Oxydation mit Salpetersäure arsenichte Saure, die in Salpetersäure sehr wenig auflöslich ist, ab. Durch Königswasser werden die Arsenikmetalle leichter oxydirt, und das Arsenik in ihnen in Arseniksäure verwandelt. Dasselbe geschieht auch, wenn die Arsenikmetalle mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt werden.

Wird Arsenik mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt sich ein wenig Wasserstoffgas, und man erhält eine braune Masse, die im Inneren schwarz ist. Sie besteht aus Arsenikkalium und arsenichtsaurem Kali, das beim Glühen sich unter Abscheidung

von Arsenik in arseniksaures Kali verwandelt. Wird die Masse mit Wasser behandelt, so entwickelt sich aus ihr Arsenikwasserstoffgas. Kocht man metallisches Arsenik im gepulverten Zustande mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat, so bildet sich arsenichtsaures Kali unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

Arsenikoxyd, $\dot{A}s$.

Dieses Oxyd ist weder im reinen Zustande, noch in seinen Verbindungen bekannt. Die Existenz dieser Oxydationsstufe ist aber wegen der leicht darstellbaren, ihr analogen Schwefelverbindung, $As + 2S$, (Realgar) wahrscheinlich. Dieses ist von rother Farbe, vollständig flüchtig und sublimirbar. In einer Auflösung von Kalihydrat löst es sich unter Ausscheidung einer noch niedrigeren Schwefelverbindung, $3As + S$, von einer schwarzen ins Bräunliche spielenden Farbe, auf.

Arsenichte Säure, $\dddot{A}s$.

Die im Handel vorkommende arsenichte Säure bildet entweder ein weifses Pulver, oder eine weifse glasartige, spröde Masse mit muschligem Bruche; sie ist im letzteren Falle durchsichtig oder durchscheinend, aber nur unmittelbar oder einige Zeit nach ihrer Bereitung. Durch längeres Liegen wird sie undurchsichtig und porcellanartig, ohne dass sie dabei Feuchtigkeit aus der Luft aufnimmt. Die arsenichte Säure behält ihre glasartige Beschaffenheit, wenn sie bei gänzlichem Ausschluss der Luft, oder unter Wasser oder Alkohol aufbewahrt wird. Krystallisirt erhält man die arsenichte Säure aus ihrer Auflösung in Wasser oder in Säuren in Gestalt von regulären Octaëdern; durch Sublimation bekommt man sie ebenfalls oft in dieser Gestalt.

Die arsenichte Säure, die eins der stärksten Gifte ist, verflüchtigt sich, wenn man sie im Kleinen erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, als ein weifser Rauch. Sie wird, wenn man sie in gröfseren Massen erhitzt, weich, und kann in mehr verschlossenen Gefäfsen durch den Druck, den ihr eigenes Gas ausübt, schmelzen. Der Rauch der arsenichten Säure riecht nicht nach Knoblauch, wenn die Säure beim Erhitzen mit keinen Substanzen in Berührung kommt, welche sie reduciren können. Ist dies aber der Fall, so verbreitet sich beim Erhitzen der bekannte

knoblauchartige Geruch, welchen nur die Dämpfe des metallischen Arseniks entwickeln. Erhitzt man daher arsenichte Säure auf Glas, oder auf Platinblech, so verflüchtigt sie sich, ohne nach Knoblauch zu riechen, wenn sie rein und mit keinen organischen Substanzen gemengt war; erhitzt man sie aber auf glühenden Kohlen, oder auf einem Eisenblech, so zeigt sich der erwähnte knoblauchartige Arsenikgeruch.

Die arsenichte Säure ist in Wasser sehr schwer auflöslich; in kochendem Wasser löst sie sich leichter auf, als in kaltem. Beim Erkalten der gesättigten heifsen Auflösung scheidet sich wasserfreie arsenichte Säure in Octaëdern ab. Die concentrirte Auflösung der arsenichten Säure in kaltem Wasser kann ziemlich weit abgedampft werden, ehe sich aus der Auflösung arsenichte Säure abscheidet. Die Auflösung röthet das blaue Lackmuspapier nur sehr schwach.

Das der arsenichten Säure entsprechende Chlorid ist eine flüchtige Flüssigkeit. Es bildet sich, wenn metallisches Arsenik mit Chlorgas behandelt wird, oder wenn ein Gemenge von arsenichter Säure und Chlornatrium mit überschüssig zugesetzter concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird. Durch Wasser wird es sogleich und mit Heftigkeit in arsenichte Säure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die sich aber nicht in hinreichender Menge erzeugt, um die arsenichte Säure aufgelöst zu erhalten. Der gröfste Theil derselben scheidet sich bei der Behandlung mit Wasser daher aus, und bildet mit demselben eine milchichte Flüssigkeit.

Die arsenichte Säure wird von manchen Säuren leichter, von anderen schwerer als vom Wasser aufgelöst. Sie wird dadurch nicht verändert, und krystallisirt aus einer warmen sauren Auflösung beim Erkalten eben so in Octaëdern heraus, wie aus einer warmen wässerigen Auflösung. Am löslichsten ist die arsenichte Säure, die glasartige sowohl wie die porcellanartige, in Chlorwasserstoffsäure, von welcher besonders beim Erhitzen eine bedeutende Menge aufgenommen wird. Hat man glasartige Säure in Chlorwasserstoffsäure durchs Erhitzen aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein sehr grofser Theil heraus, und hierbei findet eine Lichterscheinung statt. Beim Krystallisiren der porcellanartigen Säure, oder der, welche schon einmal durch Krystallisation erhalten worden war, aus einer erkalteten Auflösung in Chlorwasserstoffsäure findet diese Lichterscheinung nicht statt. Verdünnte Schwefelsäure löst beim Erhitzen

bedeutend weniger als Chlorwasserstoffsäure von der arsenichten Säure auf. Salpetersäure löst nur sehr geringe Mengen von arsenichter Säure auf, ohne sie, selbst durchs Erhitzen, merklich in Arseniksäure zu verwandeln, was erst durch Königswasser geschieht. Essigsäure löst nur geringe Spuren von arsenichter Säure auf, weniger als Wasser von derselben aufzunehmen vermag.

Auflösungen von Alkalien lösen die arsenichte Säure weit leichter als Wasser auf; auch von kohlensauren Alkalien wird sie aufgelöst. Man bemerkt jedoch, wenn man gepulverte arsenichte Säure in der Kälte mit der Auflösung eines kohlensauren Alkali's übergiefst, kein Brausen von entweichendem Kohlensäuregase; beim Erhitzen entweicht die Kohlensäure unter Brausen, das aber nicht sehr stark ist.

Die arsenichte Säure scheint nur mit den Alkalien Verbindungen zu bilden, die im Wasser löslich sind. Die Verbindungen derselben mit Erden und eigentlichen Metalloxyden scheinen unlöslich, oder doch sehr schwerlöslich zu sein.

In den neutralen Auflösungen der arsenichten Säure mit den Alkalien bringen verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure, auch Essigsäure, sogleich keine Fällungen von arsenichter Säure hervor, sondern erst nach sehr langer Zeit; Chlorwasserstoffsäure aber sogleich; in einem Uebermaafs der hinzugesetzten Säure ist der Niederschlag aber auflöslich. Auch eine Auflösung von Oxalsäure fällt die arsenichte Säure sogleich aus der Auflösung des arsenichtsauren Kali's.

Durch Schmelzen der arsenichten Säure mit trockenem Kalihydrat wird dieselbe unter Absetzung von metallischem Arsenik in Arseniksäure verwandelt

Die Auflösung der arsenichten Säure im Wasser giebt keine Niederschläge mit Auflösungen von Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium. Sättigt man aber die freie Säure durch Ammoniak, so bewirkt sie in einer Auflösung von Chlorcalcium sogleich einen starken weifsen Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde; in einer Auflösung von Chlorammonium ist derselbe leicht auflöslich. In einer Auflösung von Chlorbaryum entsteht durch die mit Ammoniak gesättigte Auflösung von arsenichter Säure nicht sogleich ein Niederschlag von arsenichtsaurer Baryterde, sondern erst nach längerer Zeit. Dasselbe geschieht in einer Auflösung von Chlorstrontium, doch erfolgt dann der Niederschlag der arsenichtsauren Strontianerde bei kleinen

Quantitäten erst nach mehreren Tagen, und ist noch unbedeutender, als die in einer Auflösung von Chlorbaryum bewirkte Fällung.

Barytwasser wird nur unbedeutend getrübt, wenn man es im Ueberschusse zu einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure setzt; wenn hingegen Kalkwasser im Ueberschusse zu einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser gesetzt wird, so bringt es einen bedeutenden Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde hervor, der in überschüssiger arsenichter Säure löslich ist. Der Niederschlag der arsenichtsauren Kalkerde ist auch in einer Auflösung von Chlorammonium und von anderen ammoniakalischen Salzen leicht auflöslich; freies Ammoniak hindert die Auflöslichkeit der arsenichtsauren Kalkerde in derselben nicht. In einer Auflösung von Chlornatrium ist die gefällte arsenichtsaure Kalkerde aufserordentlich schwer auflöslich; noch schwerer löst sie sich in einer Auflösung von salpetersaurem Kali auf, doch ist sie nicht ganz unlöslich darin.

In der Auflösung des arsenichtsauren Kali's giebt Chlorcalcium sogleich einen starken voluminösen Niederschlag; Chlorbaryum zuerst keine, aber nach einiger Zeit eine starke gallertartige Fällung; Auflösungen von Strontianerdesalzen bewirken jedoch selbst nach längerer Zeit nur eine schwache Trübung und geringen Niederschlag.

Wird eine wässerige Auflösung der arsenichten Säure längere Zeit mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte digerirt, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch die gröfste Menge der arsenichten Säure aufgelöst. Aber auch wenn die Auflösung der arsenichten Säure mit kohlensaurer Kalkerde längere Zeit in der Kälte behandelt wird, so bleibt eine sehr grofse Menge der arsenichten Säure in der Auflösung. Setzt man noch Chlorammonium hinzu, so wird in der Kälte gar keine arsenichte Säure gefällt.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt keine Fällung in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure. Setzt man aber etwas Ammoniak hinzu, so entsteht ein starker Niederschlag von arsenichtsaurer Magnesia, der in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist. Er löst sich aber in einer Auflösung von Chlorammonium auf; es wird indessen eine ziemlich bedeutende Menge derselben dazu erfordert.

Wird frisch durch Ammoniak gefälltes, gut ausgewaschenes Eisenoxydhydrat, in Wasser suspendirt, mit einer wässeri-

gen Auflösung der arsenichten Säure in der Kälte digerirt, so bleibt nichts von letzterer aufgelöst, und die Flüssigkeit, die sich gut vom Eisenoxyde abfiltriren lässt, ist frei von arsenichter Säure. Die Mengung des Eisenoxyds mit dem arsenichtsauren Eisenoxyde lässt sich gut auswaschen, ohne trübe durchs Filtrum zu gehen.

Auflösungen von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd bringen keine Niederschläge in der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure hervor. In einer mit Ammoniak gesättigten Auflösung der arsenichten Säure giebt eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd nur dann einen Niederschlag von arsenichtsaurem Bleioxyd, wenn sie nicht zu verdünnt ist. In der Auflösung des arsenichtsauren Kali's geben die Auflösungen des salpetersauren und essigsauren Bleioxyds sogleich einen starken Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure fast gar keinen Niederschlag, sondern nur eine gelblichweifse Opalisirung hervor. Sättigt man aber die freie Säure durch eine höchst geringe Menge von Ammoniak, so entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd, der in verdünnter Salpetersäure leicht auflöslich ist. Hat man nur wenig von der Silberoxydauflösung zu einem Ueberschuss der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure gesetzt, so ist der durch etwas Ammoniak entstandene gelbe Niederschlag des arsenichtsauren Silberoxyds sehr leicht und vollständig in mehr Ammoniak, oder vielmehr in dem entstandenen arsenichtsauren Ammoniak löslich. Ist aber ein Ueberschuss der salpetersauren Silberoxydauflösung zur Auflösung der arsenichten Säure hinzugefügt worden, so entsteht durch Ammoniak ein Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd, der nur schwer und nicht ganz vollständig in vielem Ammoniak auflöslich ist. Setzt man darauf etwas Salpetersäure hinzu, aber nur so viel, dass das Ammoniak noch vorwaltet, so löst es sich in dem entstandenen salpetersauren Ammoniak auf. Wenn daher eine nur geringe Menge des gelben Niederschlages in viel Salpetersäure aufgelöst worden ist, so erscheint er durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak oft nicht wieder. — Dieser gelbe Niederschlag des arsenichtsauren Silberoxyds ähnelt dem, der in Auflösungen phosphorsaurer Salze durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht; er ist jedoch von nicht so blasser gelber Farbe, und in Essigsäure leichter

auflöslich, als das basisch phosphorsaure Silberoxyd. — In einer Auflösung von arsenichtsaurem Kali giebt salpetersaures Silberoxyd einen starken weifsen Niederschlag, der nur einen geringen Stich ins Gelbliche hat. Er wird aber gelb, wenn eine Auflösung von Kalihydrat hinzugefügt wird; durchs Kochen wird er dann schwarz. Wird zu einer gröfseren Menge der Auflösung des arsenichtsauren Kali's nur wenig salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, so bildet sich ein weifser Niederschlag, der durch Kalilösung schwach gelb wird, und durch gelindes Erhitzen sich gänzlich auflöst; durchs Kochen entsteht aber dann ein schwarzer Niederschlag. Dieser wird durchs Erhitzen weifs und dem metallischen Silber ähnlich.

Eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd erzeugt in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure sogleich, ohne einen Zusatz von Ammoniak, einen gelben Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd.

Eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure einen weifsen Niederschlag von arsenichtsaurem Quecksilberoxydul, der in Salpetersäure leicht auflöslich ist. In einer Auflösung von arsenichtsaurem Kali wird durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung ein weifser Niederschlag hervorgebracht, der durch längeres Stehen grau wird. Ist ein Uebermaafs von arsenichtsaurem Kali hinzugefügt worden, so wird der Niederschlag nach sehr kurzer Zeit grau, und durchs Kochen wird metallisches Quecksilber abgeschieden.

Eine Quecksilberchloridauflösung wird durch die Auflösung der arsenichten Säure nicht getrübt; in der Auflösung des arsenichtsauren Kali's wird aber ein starker weifser Niederschlag erzeugt.

Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch Auflösungen von arsenichter Säure, und von Salzen der arsenichten Säure, nachdem dieselben mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden sind, Gold metallisch mit gelber Farbe abgeschieden. Die Ausscheidung erfolgt langsam, schneller bei Erwärmung.

Eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd bringt in einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure fast keine Trübung hervor. Wird indessen die freie Säure durch eine geringe Menge von einer Auflösung von Kalihydrat oder von Ammoniak gesättigt, so entsteht ein zeisiggrüner Niederschlag von arsenichtsaurem Kupferoxyd (Scheele's Grün), der für

die arsenichte Säure sehr charakterisirend ist. In einem Ueberschusse von Ammoniak und auch von Kalihydrat ist dieser Niederschlag auflöslich; die Auflösung hat in beiden Fällen eine fast gleiche blaue Farbe. Aus der blauen Auflösung in Kalihydrat sondert sich beim Stehen rothbraunes Kupferoxydul ab; die Flüssigkeit wird farblos und enthält arseniksaures Kali. Die blaue Auflösung in Ammoniak bleibt aber auch nach längerer Zeit unverändert. — In einer Auflösung von arsenichtsaurem Kali wird sogleich durch schwefelsaure Kupferoxydauflösung der zeisiggrüne Niederschlag des arsenichtsauren Kupferoxyds erzeugt.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bringen in den wässerigen Auflösungen der arsenichten Säure keine Veränderung hervor.

Galläpfelaufguss verändert die Auflösung der arsenichten Säure nicht.

Eine Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch eine wässerige Auflösung von arsenichter Säure, und selbst durch die kleinste Menge derselben sogleich entfärbt; es bildet sich eine geringe Menge eines braunen Niederschlages. Eine Auflösung von arsenichtsaurem Kali wird durch übermangansaures Kali in eine braune Flüssigkeit verwandelt.

In einer Auflösung von einfach-chromsaurem Kali wird durch eine wässerige Auflösung der arsenichten Säure nach einiger Zeit ein grüner voluminöser Niederschlag erzeugt. In zweifach-chromsaurem Kali wird eine grüne Fällung von dichterer Beschaffenheit hervorgebracht. — Die Auflösung des arsenichtsauren Kali's färbt die Auflösungen des einfach- und zweifach-chromsauren Kali's, letztere sogleich, erstere nach einiger Zeit, grün, und nach längerem Stehen verwandeln sich beide in grüne Gallerten.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bringen in der wässerigen Auflösung der arsenichten Säure eine gelbe Färbung, und nach längerer Zeit, oder beim Erhitzen, einen gelben Niederschlag von arsenichtem Sulfid hervor. Setzt man indessen zu der Auflösung der arsenichten Säure etwas Chlorwasserstoffsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser der gelbe Niederschlag sogleich. Dieser Niederschlag ist in Schwefelammonium, so wie in einer Auflösung von Kalihydrat und Ammoniak, und selbst in Auflösungen von kohlensauren Alkalien, leicht auflöslich. Durch Chlorwasserstoffsäure wird das Schwefelarsenik selbst bei star-

kem Erhitzen nicht zersetzt und aufgelöst. Für sich erhitzt schmilzt es und sublimirt sich beim Ausschluss der Luft unverändert. Löst man den Niederschlag in Ammoniak auf, setzt zu der Auflösung salpetersaure Silberoxydauflösung im Ueberschuss, filtrirt das entstandene Schwefelsilber, und sättigt die filtrirte Lösung genau mit Salpetersäure, so erhält man einen gelben Niederschlag von arsenichtsaurem Silberoxyd. War indessen das Schwefelarsenik mit Schwefel gemengt, und man verfährt mit demselben eben so, so erhält man einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd.

Schwefelammonium giebt in einer Auflösung der arsenichten Säure in Wasser keinen Niederschlag; durch eine verdünnte Säure wird indessen aus dieser Flüssigkeit gelbes Schwefelarsenik gefällt.

Metallisches Zink fällt aus einer wässerigen Auflösung der arsenichten Säure kein oder fast kein metallisches Arsenik. Setzt man aber zu derselben Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so wird unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas das Arsenik metallisch als schwarzes Pulver und schwarzer Ueberzug auf dem Zinke gefällt.

Bringt man die kleinste Menge von arsenichter Säure, weit weniger als der kleinste Stecknadelknopf, in eine kleine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, fügt darauf eine etwas gröfsere Menge von essigsaurem Kali oder Natron hinzu, erhitzt das Ganze über der Spirituslampe, so wird beim Schmelzen ein Theil der Säure zu Arsenik reducirt; es entwickelt sich aber dabei zugleich ein eigenthümlicher, sehr unangenehmer, charakteristischer Geruch von dem Oxyde eines aus Arsenik, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radicals (Kakodyl), durch welchen Geruch die kleinsten Mengen der arsenichten Säure erkannt werden können.

In den im Wasser unlöslichen Verbindungen der arsenichten Säure mit Basen erkennt man bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege die Gegenwart derselben dadurch, dass man sie in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, und entweder aus dieser Auflösung die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder dass man, wenn das Oxyd, mit welchem die arsenichte Säure verbunden ist, ebenfalls aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und dann einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzusetzt, wodurch

die arsenichte Säure als Schwefelarsenik aufgelöst wird, während die Basen als Schwefelmetalle ungelöst bleiben; nach dem Filtriren fällt man aus der Auflösung das Schwefelarsenik durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Diesen letzteren Weg wählt man bei der qualitativen Untersuchung der grünen Malerfarben, welche wesentlich aus arsenichtsaurem Kupferoxyd bestehen.

Weit leichter indessen, als durch qualitative Untersuchungen auf nassem Wege, lässt sich die arsenichte Säure in ihren Verbindungen durch das Löthrohr entdecken. Um vermittelst des Löthrohrs die Gegenwart des Arseniks zu finden, behandelt man die arsenichtsauren Verbindungen auf Kohle mit der inneren Löthrohrflamme. Es entwickelt sich dann der bekannte knoblauchartige Arsenikgeruch, wodurch die geringste Menge von Arsenik in den arsenichtsauren Verbindungen erkannt werden kann. Man muss hierbei aber nicht unterlassen, die Verbindung mit Soda zu mengen, ehe man sie der inneren Löthrohrflamme auf Kohle aussetzt, weil man oft nur so durch den entstehenden knoblauchartigen Geruch mit Sicherheit auf die Gegenwart des Arseniks schliefsen kann. — Will man reine arsenichte Säure durch das Löthrohr prüfen, so muss man sie gleichfalls erst mit Soda mengen, und dann das Gemenge durch die innere Löthrohrflamme auf Kohle behandeln. Der knoblauchartige Geruch, der sich während des Blasens entwickelt, dauert dann ziemlich lange. Unterlässt man das Mengen mit Soda, so verflüchtigt sich gewöhnlich die arsenichte Säure so schnell, dass sie oft gar nicht oder nur theilweise reducirt wird, und der Geruch kann dann nicht so deutlich bemerkt werden.

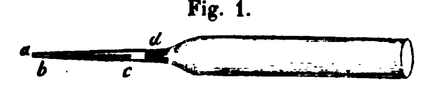
Es ist indessen schon oben S. 363 angeführt worden, dass bisweilen kleine Mengen von arsenichter Säure sich nicht mit Sicherheit durch das Löthrohr auffinden lassen, wenn sie mit sehr grofsen Mengen von gewissen Metalloxyden gemengt sind. Dies ist der Fall, wenn Spuren der arsenichten Säure sich im Eisenoxyd finden, namentlich in den ocherigen Absätzen aus Mineralwassern. In diesen findet man die arsenichte Säure, entweder wenn man sie mit einer Auflösung von Kalihydrat kocht, in welchem Falle der gröfste Theil der arsenichten Säure durch dieselbe ausgezogen wird, oder, wenn man nach der Auflösung des Eisenochers in Chlorwasserstoffsäure diese Auflösung im Marsh'schen Apparate behandelt, oder durch Schwefelwasserstoff das Arsenik als Schwefelarsenik abscheidet. Es ist anzurathen, die chlorwasserstoffsaure Auflösung mit schweflichter

Säure zu erwärmen, ehe man sie mit Schwefelwasserstoff behandelt. Mit dem Schwefelarsenik fallen gewöhnlich zugleich kleine Mengen von Schwefelkupfer und Schwefelzinn, auch wohl von Schwefelantimon und Schwefelblei. Man behandelt die Schwefelmetalle mit Schwefelammonium oder Schwefelkalium, wodurch Schwefelkupfer und Schwefelblei ungelöst zurückbleiben. Aus der Auflösung werden die Schwefelmetalle durch eine Säure gefällt, und nach dem Trocknen mit Cyankalium geglüht, wodurch das Arsenik metallisch verflüchtigt wird.

Oft gelingt es, bei diesen arsenichtsauren Verbindungen den Geruch des Arseniks durch die innere Flamme des Löthrohrs hervorzubringen, wenn man dieselben mit etwas metallischem Blei auf Kohle zusammenschmelzt.

Um mit großer Bestimmtheit die Gegenwart des Arseniks in der kleinsten Menge von arsenichter Säure darthun zu können, muss man auf folgende Weise verfahren: Man zieht eine Glasröhre so aus, dass ihr Durchmesser so stark ist, wie der einer sehr dicken Stricknadel, und schmelzt die ausgezogene Spitze, die nicht ganz einen Zoll lang zu sein braucht, am Ende zu. Die kleine Menge der zu untersuchenden arsenichten Säure, die weniger als ein Milligramm betragen kann, bringt man nun in die Spitze *a*, und darüber legt man einen Splitter

Fig. 1.



von der Löthrohrkohle, der in den mit *b c* bezeichneten Theil der ausgezogenen Röhre geschoben wird. Darauf erhitzt man die Glasröhre vorsichtig zwischen *b* und *c*, wo der Kohlensplitter liegt, und erst wenn dieser glüht, erhitzt man die Spitze *a*, so dass die Dämpfe der arsenichten Säure über die glühende Kohle streichen müssen; die arsenichte Säure wird dann reducirt, und bildet in dem kälteren Theile der Glasröhre bei *d* einen Spiegel von schwarzem metallischen Arsenik. Das Erhitzen geschieht am besten in der bloßen Flamme einer Spirituslampe ohne Hülfe des Löthrohrs. Wenn die Menge der arsenichten Säure sehr gering war, so erhält man nur einen schwarzen Anflug zwischen *c* und *d*; es ist jedoch leicht, durch die Löthrohrflamme das Sublimirte zu einem schmalen Ringe von metallischem Arsenik zusammenzutreiben. Man schneidet nach dem Erkalten die Spitze bei *c* ab, und erhitzt die Röhre bei *d* ei-

nen Augenblick in der Spiritusflamme, um sich durch die Entwicklung des knoblauchartigen Geruchs zu überzeugen, dass der erhaltene Spiegel wirklich aus metallischem Arsenik besteht. Man muss nach dem Erhitzen die Glasröhre in senkrechter, nicht in horizontaler Lage an die Nase bringen, um deutlich den charakteristischen Geruch zu erhalten.

Wenn man bei dem angeführten Versuche statt des Kohlensplitters Kohlenpulver nimmt, so wird bei unvorsichtigem Erhitzen die Luft zwischen den einzelnen Theilchen des Pulvers ausgedehnt, und es kann von diesem leicht etwas in den weiteren Theil der Röhre geschoben werden, wodurch dieser schwarz, oder doch schmutzig wird. Bei Anwendung des Kohlensplitters aber gelingt der Versuch immer, selbst wenn die Menge der arsenichten Säure so gering ist, dass sie auf feinen Waagen nicht mehr gewogen werden kann (Berzelius).

Wie sich in dem Schwefelarsenik am besten die Gegenwart des Arseniks finden lässt, wird erst weiter unten gezeigt werden.

Die arsenichtsauren Salze scheinen alle durchs Glühen zersetzt zu werden; die Erscheinungen, welche beim Glühen derselben stattfinden, sind jedoch noch nicht bei allen gehörig untersucht worden. Einige geben beim Erhitzen metallisches Arsenik und verwandeln sich in arseniksaure Salze; andere geben auch einen Theil der arsenichten Säure ab. Werden sie mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, so verwandeln sich die, deren Basen leicht zu Metall reducirt werden, in Arsenikmetalle; in den Verbindungen aber, deren Basen sich durch Kohle nicht reduciren lassen, wird dadurch nur die arsenichte Säure reducirt, und dann als metallisches Arsenik verflüchtigt. Zu den Verbindungen der ersteren Art gehört das arsenichtsaure Kupferoxyd, das unter dem Namen von Scheele'schem Grün technisch benutzt wird, so wie die Verbindungen der arsenichten Säure mit den Oxyden des Eisens, Kobalts, Nickels u. s. w.; zu den Verbindungen der letzteren Art die arsenichtsaure Kalkerde. Von dieser erhält man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen oft nur sehr kleine Mengen. Man kann in ihr die Gegenwart des Arseniks auf keine Weise besser darthun, als durch Behandlung mit Kohlenpulver. Das Verfahren dabei ist folgendes: Man trocknet die arsenichtsaure Kalkerde, deren Menge nur einige Milligramme zu betragen braucht, und mengt sie dann mit etwas frisch geglühtem Kohlenpulver, etwa dem Dreifachen ihres Volumens. Darauf bringt

man das Gemenge in eine kleine Kugel *a*, die aus einer kleinen Glasröhre von etwas starkem Glase geblasen ist, und reinigt die Röhre sorgfältig mit der Fahne einer Feder von allem anhängenden Kohlenpulver. Man erhitzt nun die Kugel *a* im Anfange sehr gelinde über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, während man die Röhre so neigt, wie es die Figur 2. zeigt, und verstärkt die Hitze allmälig bis zum Glühen der Kugel *a*. Das reducirte Arsenik setzt sich dann bei *b* ab. Würde man die Röhre nicht so stark neigen, so würde das Wasser, welches sich hierbei immer in der Röhre ansammelt, in die glühende Kugel zurückfliefsen und das Springen derselben bewirken. Wenn man gleich im Anfange die Kugel stark erhitzt, so tritt das Kohlenpulver aus derselben und beschmutzt die Röhre. Diesen Nachtheil kann man indessen ganz vermeiden, wenn man die arsenichtsaure Kalkerde mit oxalsaurer Kalkerde oder mit Cyankalium mengt, wodurch die arsenichte Säure auf dieselbe Weise wie durch Kohlenpulver reducirt wird.

Fig. 2.

Setzt man zu dem Gemenge von arsenichtsaurer Kalkerde und Kohle noch etwas Borsäure, so geschieht die Reduction nicht nur bei geringerer Hitze, sondern auch vollständiger.

Hat man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gröfsere Mengen arsenichtsaurer Kalkerde erhalten, so kann die Reduction der arsenichten Säure zu Arsenik in einer kleinen Retorte geschehen.

Wenn auf diese Weise aus arsenichtsaurer Kalkerde das Arsenik metallisch dargestellt werden soll, so darf dieselbe nicht stark mit organischen Substanzen verunreinigt sein, weil dann das durch das Glühen derselben erzeugte empyreumatische Oel eine kleine Menge von Arsenik so verstecken könnte, dass es schwer möglich wäre, sie aufzufinden.

Die kleinsten Mengen von arsenichter Säure, auch wenn sie mit grofsen Mengen anderer Metalloxyde, wie z. B. mit den Oxyden des Zinns oder des Antimons zusammen vorkommen, findet man, wenn man die Substanz mit einem Gemenge von gleichen Theilen von trockenem kohlensauren Natron und von Cyankalium in der oben gezeichneten Glasröhre über der Lampe

mit doppeltem Luftzuge vorsichtig schmelzt. Es bildet sich ein Spiegel von metallischem Arsenik bei *b*. Auch wenn man die arsenichte Säure und die anderen Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandelt hat, so kann man, wenn dieselben im getrockneten Zustande mit demselben Gemenge geschmolzen werden, ebenfalls den Arsenikspiegel erhalten. Es ist hierbei nur nöthig, dass die Glaskugel *a* von etwas schwer schmelzbarem dicken Glase sei; auch muss die ganze Glasröhre etwas länger und weiter sein, als es die Figur zeigt. Es soll übrigens weiter unten noch ausführlicher von dieser Darstellung des metallischen Arseniks die Rede sein.

Die arsenichte Säure und deren Verbindungen sind also besonders durch das Löthrohr so leicht zu entdecken, dass ihre Gegenwart nicht verkannt werden kann. In Auflösungen lässt sich in ihnen die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas und durch Schwefelammonium von anderen Substanzen unterscheiden. Die arsenichte Säure hat in dieser Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Zinnoxyde, von welchem sie sich aber durch das Verhalten vor dem Löthrohre unterscheidet. Wie aber die Schwefelverbindungen beider Metalle unter einander und von denen des Antimons unterschieden werden können, wird erst weiter unten gezeigt werden.

Die Gegenwart von manchen organischen Substanzen, vorzüglich von denen, die nicht flüchtig sind, verändert das Verhalten der arsenichten Säure und der Verbindungen derselben gegen mehrere Reagentien. Aus diesem Grunde darf man auch bei gerichtlich-chemischen qualitativen Untersuchungen von organischen Substanzen, die durch arsenichte Säure vergiftet sind, nicht viel Werth auf die Erscheinungen legen, welche in den Auflösungen durch Reagentien hervorgebracht werden, und das Dasein der arsenichten Säure in denselben beweisen sollen; zumal da mehrere dieser Erscheinungen oft auch durch organische Substanzen allein bewirkt werden können.

Enthält eine Auflösung von arsenichter Säure in Wasser einzelne nicht-flüchtige organische Substanzen, wie z. B. Zucker, so wird dadurch die Fällung der arsenichten Säure durch einen Ueberschuss von Kalkwasser zwar nicht gehindert, doch entsteht sie dann erst sehr spät. Bei Gegenwart von anderen or-

ganischen Substanzen, wie z. B. von weifsem Wein, entsteht der Niederschlag von arsenichtsaurer Kalkerde ebenfalls später, aufserdem hat er ein anderes Ansehn.

Der Niederschlag, der in Auflösungen von arsenichtsauren Salzen durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht, verliert, wenn zugleich darin einzelne nicht-flüchtige, aber ungefärbte, organische Substanzen vorhanden sind, durch längeres Stehen seine gelbe Farbe, und wird nach und nach schwarz. Aus einer gefärbten Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gewöhnlich gleich ein schmutziger Niederschlag gefällt.

Die zeisiggrüne Fällung, welche durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Auflösungen arsenichtsaurer Alkalien entsteht, wird in ihrer Farbe nicht merklich verändert, wenn in der Auflösung nicht-flüchtige organische Substanzen vorhanden sind. Dasselbe ist auch bei dem Niederschlage der Fall, der in Auflösungen der arsenichten Säure, die mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind, durch Schwefelwasserstoffgas entsteht. Wenn indessen die Auflösungen stark gefärbt sind, so ist die gelbe Farbe des Niederschlages, der in ihnen durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, schwer zu bemerken.

Man nimmt an, dass von allen Reagentien auf arsenichte Säure das Schwefelwasserstoffgas das sicherste sei, besonders wenn die zu prüfenden Auflösungen nicht dunkel gefärbt sind. In manchen Fällen indessen erhält man durch dieses Reagens in sauren Auflösungen, welche keine Spur von arsenichter Säure, oder von Metalloxyden überhaupt enthalten, einen starken gelben Niederschlag. Dies findet z. B. statt, wenn Fleisch, welches viel Fett enthält, mit einer Auflösung von Kali längere Zeit hindurch gekocht, darauf die alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure übersättigt und dann filtrirt worden ist. Auch wenn ein solches Fleisch nur mit jenen Säuren längere Zeit gekocht worden ist, wird in der mit Wasser verdünnten Auflösung, welche sich oft schwer klar filtriren lässt, durch Schwefelwasserstoffgas ein starker gelber Niederschlag erzeugt. Derselbe entsteht auch, wenn man eine solche Auflösung mit einem Alkali übersättigt, zu derselben Schwefelammonium setzt, und darauf Chlorwasserstoffsäure so lange hinzufügt, bis sie sauer geworden ist.

Die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds ist, noch mehr als Schwefelwasserstoffgas, als sicheres Reagens auf arsenichte Säure zu verwerfen, weil mehrere schwach gefärbte Abkochungen organischer Substanzen einen ähnlichen zeisiggrünen Niederschlag wie arsenichte Säure mit diesem Reagens geben können, wenn eine geringe Menge einer Auflösung von Kali oder Ammoniak hinzugesetzt worden ist. So bewirkt z. B. eine Abkochung von ungebranntem Kaffee in den Auflösungen einer gewissen Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd, wenn etwas Kali hinzugesetzt ist, einen grünen Niederschlag, dessen Farbe Aehnlichkeit mit der des arsenichtsauren Kupferoxyds hat; die über demselben stehende Flüssigkeit ist indessen ebenfalls grün gefärbt; auch löst sich der Niederschlag mit grüner und nicht mit blauer Farbe in einem Uebermaafse von Kaliauflösung auf. Noch weit mehr Aehnlichkeit mit dem arsenichtsauren Kupferoxyd hat der grüne Niederschlag, der in einem Aufguss von Zwiebeln mit heifsem Wasser durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und einen Zusatz von etwas Kali entsteht. (Wenn die Zwiebeln indessen lange mit Wasser gekocht worden sind, kann diese Reaction nicht hervorgebracht werden.) Dies ist um so mehr zu berücksichtigen, da auch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in einem Zwiebelaufguss, wenn ein Tropfen Ammoniak hinzugesetzt wird, einen gelben Niederschlag giebt, der in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich ist, und einige, wiewohl entfernte Aehnlichkeit mit dem arsenichtsauren Silberoxyde hat. Die Farbe desselben ist jedoch etwas schmutziger gelb, als die des arsenichtsauren Silberoxyds; auch wird er durch längeres Stehen von selbst schwarz. Eine Abkochung von ungebranntem Kaffee giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung nur einen weifsen Niederschlag, der durch einen Tropfen Ammoniak sogleich schwarz wird.

Die Auffindung der arsenichten Säure, wenn sie mit grofsen Mengen von organischen Substanzen gemengt ist, ist bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen von der gröfsten Wichtigkeit. Die meisten absichtlichen Vergiftungen geschehen durch arsenichte Säure. Man hat in neueren Zeiten die Methoden der Ausmittelung kleiner Mengen derselben sehr vervollkommnet. Da aber alle diese Methoden dahin zielen, das Arsenik als Metall aus seinen Verbindungen darzustellen, und es bei allen gleichgültig ist, ob das Arsenik als arsenichte Säure oder als Arseniksäure in der organischen Substanz vorhanden war, so soll erst

weiter unten, bei der Arseniksäure umständlich von diesen Methoden geredet werden.

Arseniksäure, $\dddot{A}s$.

Die Arseniksäure bildet in ihrem wasserfreien Zustande eine undurchsichtige weifse Masse. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliefst endlich, doch erst nach langer Zeit. Im wasserfreien Zustande wird die Arseniksäure zwar vollständig, doch ziemlich langsam vom Wasser aufgelöst; lange Zeit bleibt ein grofser Theil derselben als weifses Pulver ungelöst. Wenn sie aber Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hat, so löst sie sich leicht in Wasser auf. Die Auflösung röthet sehr stark das Lackmuspapier. Die wasserfreie Arseniksäure schmilzt bei schwacher Glühhitze zu einer weifsen Masse, die beim Auflösen in wenigem Wasser arsenichte Säure zurücklässt; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich die Arseniksäure gänzlich, aber nicht unzersetzt, sondern als arsenichte Säure und Sauerstoffgas.

Es giebt kein der Arseniksäure entsprechendes Chlorid. Wenn man Arseniksäure oder ein arseniksaures Salz mit Chlornatrium mengt, und das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich das der arsenichten Säure entsprechende Chlorid ($As\,Gl^3$) nebst freiem Chlor. Dessenungeachtet entwickelt eine Auflösung von Arseniksäure oder von einem arseniksauren Salze mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, keine Spur von freiem Chlor.

Die Salze der Arseniksäure haben, hinsichtlich ihrer Krystallform, ihrer Auflöslichkeit in Wasser und vieler anderer Eigenschaften, Aehnlichkeit mit den entsprechenden phosphorsauren Salzen. Die Arseniksäure bildet nur mit den Alkalien Salze, welche sowohl im sauren, als auch im neutralen Zustande sich in Wasser auflösen. Die neutralen Verbindungen der Arseniksäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, und werden nur durch einen Ueberschuss von Arseniksäure, oder durch andere freie Säuren aufgelöst. In den Auflösungen der neutralen arseniksauren Verbindungen wird daher durch die neutralen Auflösungen aller Salze der Erden und der eigentlichen Metalloxyde ein Niederschlag bewirkt. Diese Niederschläge lösen sich in freien Säuren auf, und werden wieder aus dieser Auflösung durch Sättigung der Säure vermittelst eines Alkali's als arseniksaure Salze gefällt. Durch einen Ueberschuss

des Alkali's, besonders des Kali's, wird indessen dem Salze oft Arseniksäure entzogen, und das Oxyd erscheint dann mit der ihm eigenthümlichen Farbe; es ist aber nicht möglich, dem Niederschlage auf diese Weise alle Arseniksäure zu entziehen. Wenn die Basen des gefällten arseniksauren Salzes sich in einem Ueberschusse des Alkali's auflösen, so löst sich auch das arseniksaure Salz selbst darin auf.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt keinen Niederschlag in freier Arseniksäure hervor, wohl aber Kalkwasser, jedoch nur wenn es im Ueberschuss hinzugefügt wird. In den Auflösungen der arseniksauren Alkalien wird aber durch Chlorcalcium ein unlöslicher Niederschlag von arseniksaurer Kalkerde erzeugt. Dieser Niederschlag ist nicht nur in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure, sondern auch in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen, besonders von Chlorammonium auflöslich. Die Auflösung der arseniksauren Kalkerde in Chlorammonium bleibt auch nach langer Zeit klar. Wenn freies Ammomoniak vorhanden ist, so löst sich die arseniksaure Kalkerde in den ammoniakalischen Salzen schwerer auf; es entsteht jedoch sehr häufig in einer Auflösung von arseniksaurer Kalkerde in sehr viel freier Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, durch einen Ueberschuss von Ammoniak, kein Niederschlag. — Eine verdünnte Auflösung von arseniksaurem Natron giebt mit Chlorbaryum sogleich gar keinen Niederschlag, sondern erst nach einiger Zeit. Eine concentrirte Auflösung erzeugt zwar sogleich eine Fällung, die aber durch Chlorammonium aufgelöst wird. Die Auflösung bleibt indessen gewöhnlich nur einige Augenblicke klar, denn es bildet sich darauf ein krystallinischer Niederschlag. — Barytwasser giebt, zu einer Auflösung von Arseniksäure im Uebermaafs hinzugefügt, eine Fällung.

Kohlensaure Kalkerde, längere Zeit in der Kälte mit einer wässerigen Auflösung von Arseniksäure digerirt, fällt dieselbe nicht vollständig. Fügt man noch Chlorammonium hinzu, so wird durch die kohlensaure Kalkerde nichts von der Arseniksäure niedergeschlagen.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia giebt nur in etwas concentrirten Auflösungen von arseniksauren Salzen eine Fällung, die in vielem Wasser in der Kälte auflöslich ist. In verdünnten Auflösungen entsteht kein Niederschlag. Wird aber dann das Ganze gekocht, so entsteht ein Niederschlag von arseniksaurer Magnesia, der beim Erkalten nicht wieder ver-

schwindet. Hat man so stark verdünnte Auflösungen von einem arseniksauren Alkali und einem Magnesiasalze vermischt, dass in der Kälte dadurch keine Ausscheidung von arseniksaurem Magnesia erfolgt ist, so erhält man sogleich, wenn Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak hinzugefügt wird, einen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia. Die Gegenwart selbst von bedeutenden Mengen von Chlorammonium und von anderen ammoniakalischen Salzen ist ganz ohne Einfluss auf die Erzeugung dieses Niederschlages.

Wird eine wässerige Auflösung von Arseniksäure mit durch Ammoniak frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat, welches in Wasser suspendirt ist, kalt digerirt, so wird die Arseniksäure nicht völlig niedergeschlagen, und die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist roth. Nur wenn das Eisenoxyd in einem aufserordentlich grofsen Uebermaafs vorhanden ist, kann man es dahin bringen, dass alles Eisenoxyd ungelöst bleibt, und die abfiltrirte Flüssigkeit farblos ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd bewirkt schon in den Auflösungen der Arseniksäure einen weifsen Niederschlag von arseniksaurem Bleioxyd. In den Auflösungen der arseniksauren Alkalien entsteht er ebenfalls. In Salpetersäure ist der Niederschlag des arseniksauren Bleioxyds auflöslich, aber in Essigsäure ganz unauflöslich. Er krystallisirt nicht, wenn man ihn in der Flamme des Löthrohrs auf Kohle schmelzt, sondern er wird durch die innere Flamme, unter Entwicklung eines starken Rauches und Arsenikgeruches, zu regulinischem Blei reducirt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt schon in einer Auflösung von freier Arseniksäure einen braunen oder braunrothen Niederschlag von basisch arseniksaurem Silberoxyd, der in einem Ueberschuss von Arseniksäure sehr schwer auflöslich ist. In freier Salpetersäure ist er aber leicht löslich. Hat man wenig Silberoxydauflösung zu viel Arseniksäure gefügt, so löst sich der Niederschlag leicht in freiem Ammoniak, oder vielmehr in dem entstandenen arseniksauren Ammoniak auf. Hat man aber andererseits ein Uebermaafs der Silberoxydauflösung zur Arseniksäure gesetzt, so ist der Niederschlag sehr schwer und nur unvollkommen in einem grofsen Uebermaafs von Ammoniak löslich. Fügt man dann aber Salpetersäure hinzu, so löst sich die Fällung klar und vollständig in dem gebildeten salpetersauren Ammoniak auf, selbst wenn die

Auflösung noch stark ammoniakalisch ist. Eine Auflösung von arseniksaurem Natron, welche Lackmuspapier bläut, bringt sogleich mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen braunen Niedersclag hervor. Die über dem braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Ist die Auflösung des arseniksauren Salzes im Ueberschusse zugesetzt worden, so ist der Niederschlag leicht und vollständig in Ammoniak löslich; im entgegengesetzten Falle aber, bei einem Ueberschuss der Silberoxydlösung löst er sich schwer und unvollständig auf; leicht jedoch in Salpetersäure, selbst wenn diese nicht im Uebermaafs hinzugefügt worden, sondern die Auflösung noch stark ammoniakalisch ist. — Ist das arseniksaure Silberoxyd mit Hülfe eines ammoniakalischen Salzes in freier Salpetersäure gelöst worden, so erscheint es mit der ihm eigenthümlichen Farbe durch Sättigung mit Ammoniak. Wenn das arseniksaure Salz vor der Auflösung geglüht worden ist, so hat dies auf die Farbe und Beschaffenheit des Niederschlages keinen Einfluss. — Werden arseniksaure Kalkerde und Magnesia in Salpetersäure gelöst, so erhält man in den Auflösungen durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung gewöhnlich sogleich einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd, wenn die Menge der Salpetersäure nicht zu bedeutend war. Setzt man darauf einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so wird der braune Niederschlag sogleich weifs, wenn arseniksaure Magnesia aufgelöst, nicht aber wenn arseniksaure Kalkerde vorhanden war, in welchem letzteren Falle der braune Niederschlag lange, selbst bei einem bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak, seine braune Farbe behält, und sich nur spät, schneller beim Erhitzen, in weifse arseniksaure Kalkerde verwandelt. —

Enthält eine Auflösung von Arseniksäure zugleich viel arsenichte Säure, so erhält man durch Silberoxydauflösung auch bei Neutralisation mit Ammoniak einen Niederschlag, der fast ganz die Farbe des arseniksauren Silberoxyds hat, selbst, wenn die arsenichte Säure gegen die Arseniksäure überwiegend war. Wenn der Niederschlag aber durch Hülfe eines ammoniakalischen Salzes in Ammoniak aufgelöst worden ist, so erhält man durch vorsichtiges Hinzutröpfeln von Salpetersäure zuerst eine gelbe Fällung von arsenichtsaurem, und dann eine braune von arseniksaurem Silberoxyd; durch noch gröfsere Mengen von Salpetersäure löst sich Alles auf.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilber-

oxydul bewirkt in den Auflösungen der Arseniksäure und des arseniksauren Natrons einen weifsen Niederschlag, der einen Stich ins Gelbliche hat. Durchs Stehen, schneller durchs Erhitzen wird er ziegelroth.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt in der Auflösung der Arseniksäure keine Veränderung; in einer Auflösung von arseniksaurem Natron wird dadurch ein nicht sehr bedeutender gelber Niederschlag hervorgebracht.

Eine Auflösung eines neutralen Kupferoxydsalzes, z. B. von schwefelsaurem Kupferoxyd, bringt in den neutralen Auflösungen der arseniksauren alkalischen Salze einen blassen, blaugrünlichen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd hervor, aus welchem Kalihydratauflösung kein Kupferoxydul absondert.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid verändern die Auflösung der Arseniksäure nicht.

Auch durch Galläpfelaufguss wird in Arseniksäure keine Fällung hervorgebracht.

Eine Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch Auflösungen von Arseniksäure und arseniksaurem Natron nicht verändert.

Auflösungen von einfach- und zweifach-chromsaurem Kali werden ebenfalls durch Auflösungen von Arseniksäure und arseniksaurem Natron nicht zersetzt, nur die gelbe Auflösung des einfach-chromsauren Kali's wird durch Arseniksäure wie durch andere Säuren oranienroth, und in zweifach-chromsaures Alkali verwandelt.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirken in der durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, sauer gemachten Auflösung der arseniksauren Salze oder in der wässerigen Auflösung der Arseniksäure einen hellgelben Niederschlag von Arseniksulfid. Dieser Niederschlag entsteht aber, besonders bei verdünnten Auflösungen, nicht sogleich, sondern erst nach sehr langem Stehen, gewöhnlich erst nach einer halben Stunde oder selbst nach noch längerer Zeit; er erfolgt schneller, wenn man das Ganze, sobald ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser vorhanden ist, erwärmt. In jedem Falle erzeugt er sich ungleich langsamer, als der, welcher durch Schwefelwasserstoff in Auflösungen der arsenichten Säure entsteht (S. 370.). Er sublimirt sich wie dieser unverändert beim Ausschluss der Luft, hat aber eine min-

der gelbe, mehr blasse Farbe. Die sicherste Methode, ihn von jenem zu unterscheiden, ist die, zu der Auflösung in Ammoniak eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss zu setzen, das entstandene Schwefelsilber abzufiltriren, und die filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure zu sättigen. Man erhält dadurch einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd. Es ist indessen schon oben bemerkt worden, dass, wenn das der arsenichten Säure entsprechende Schwefelarsenik Schwefel eingemengt enthält, auch nach dieser Behandlung eine braune Fällung entsteht. — Durch Chlorwasserstoffsäure wird dieses Schwefelarsenik selbst beim starken Erhitzen nicht zersetzt und aufgelöst. — Durch Schwefelammonium, so wie durch eine Auflösung von Kalihydrat oder Ammoniak, und selbst durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, wird dieser Niederschlag leicht aufgelöst. Hierdurch kann man ihn leicht von dem Niederschlage unterscheiden, der in Cadmiumoxydauflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser gebildet wird (S. 132.).

Schwefelammonium giebt in den Auflösungen neutraler arseniksaurer alkalischer Salze keinen Niederschlag. Setzt man zu einer sehr concentrirten Auflösung eines arseniksauren Salzes wenige Tropfen Schwefelammonium, so entsteht dadurch zwar eine gelbe Trübung, doch verschwindet diese vollständig durch einen Zusatz von mehr Schwefelammonium. Wenn nun zu dieser mit Schwefelammonium versetzten Auflösung eine Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, hinzugethan wird, so entsteht, unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas, ein hellgelber Niederschlag von Arseniksulfid, der sich jedoch besonders in verdünnten Auflösungen erst nach längerer Zeit, und nur beim Erhitzen etwas schneller, bildet. Auf diese Weise fällt das Arseniksulfid etwas leichter als aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas.

Erhitzt man eine Auflösung von Arseniksäure so lange mit einer Auflösung von schweflichter Säure, bis die Gegenwart der letzteren nicht mehr durch den Geruch zu entdecken ist, so ist die Arseniksäure in arsenichte Säure verwandelt worden, und Schwefelwasserstoffwasser giebt dann sogleich einen gelben Niederschlag von dem der arsenichten Säure entsprechenden Schwefelarsenik. Wendet man ein schweflichtsaures und ein arseniksaures Salz an, so muss Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure im Uebermaafs hinzugefügt wer-

den, um die schweflichte Säure und die Arseniksäure aus den Salzen zu scheiden, worauf man so lange kocht, bis der Geruch der schweflichten Säure vollständig verschwunden ist.

Die Arseniksäure kann durch den Niederschlag, der in den sauren Auflösungen ihrer Salze durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird, von anderen Säuren unterschieden werden, welche mit Erden und Metalloxyden, wie sie, in Wasser unlösliche Verbindungen bilden. Die Gegenwart der Arseniksäure ist auf diesem Wege um so sicherer zu erkennen, wenn in den Auflösungen diese Säure durch schweflichte Säure zu arsenichter Säure reducirt worden ist, weil diese bei weitem leichter durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, als erstere.

Wenn die Arseniksäure an Erden, oder an solche Metalloxyde gebunden ist, die sich aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht fällen lassen, wie Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Chromoxyd u. s. w., so löst man die Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf, behandelt die Auflösung mit schweflichter Säure, und lässt durch die verdünnte Auflösung so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen, bis sie damit gesättigt ist. Es entsteht ein Niederschlag, den man an seiner Farbe und seiner Auflöslichkeit in Schwefelammonium leicht als Schwefelarsenik erkennt. Das Schwefelarsenik lässt sich durch seine Auflöslichkeit in Ammoniak leicht von einem Niederschlage von blofsem Schwefel unterscheiden.

Wenn die Arseniksäure an Metalloxyde gebunden ist, die zwar aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle sich aber in Schwefelammonium nicht auflösen lassen, so löst man die Verbindung in einer Säure auf, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, setzt dann, wenn auch schon durch das Ammoniak eine Fällung entstanden ist, Schwefelammonium hinzu, und digerirt das Ganze einige Zeit bei erhöhter Temperatur. Das entstehende Arseniksulfid wird aufgelöst, während die Basen, mit denen die Arseniksäure verbunden war, als Schwefelmetalle ungelöst bleiben und abfiltrirt werden. Aus der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Arseniksulfid durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und von dem Schwefel, der zugleich mit demselben gefällt wird, trennt man es noch durch Behandlung mit Ammoniak.

Da die Arseniksäure weit schwerer und langsamer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, als alle anderen Metalloxyde, welche aus sauren Auflösungen durch dieses Gas als Schwefelmetalle abgeschieden werden können, so giebt dies ein noch bequemeres Mittel an die Hand, um bei qualitativen Untersuchungen diese Metalloxyde von der Arseniksäure so weit zu trennen, dass man sie ihrer Natur nach untersuchen kann. Man leitet durch die saure Auflösung schnell Schwefelwasserstoffgas so lange, bis sie damit gesättigt ist, und filtrirt sogleich und schnell das gefällte Schwefelmetall. Es enthält so wenig Schwefelarsenik, dass man es seiner Natur nach leicht untersuchen kann. Die schnell filtrirte Auflösung erhitzt man, um das freie Schwefelwasserstoffgas zu verjagen, behandelt sie mit schweflichter Säure, und kann dann die entstandene arsenichte Säure leicht durch Schwefelwasserstoffgas fällen.

Wenn die Arseniksäure mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, und deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium auflöslich sind, wie z. B. mit Zinnoxyd, Antimonoxyd u. s. w., so findet man die Gegenwart der Arseniksäure auf eine weiter unten angeführte Weise.

Von solchen Metalloxyden, die in einer Auflösung von Kali ganz unauflöslich sind, kann man bei qualitativen Untersuchungen die Arseniksäure oft dadurch trennen, dass man die arseniksaure Verbindung in einer möglichst kleinen Menge Säure auflöst, und mit einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat kocht. Es ist zwar nicht möglich, durch diese Behandlung das Metalloxyd ganz von der Säure zu trennen, doch wird es dadurch wenigstens gröfstentheils abgeschieden; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält arseniksaures Kali, in welchem die Arseniksäure durch Reagentien erkannt werden kann.

Metallisches Zink reducirt aus einer Auflösung von Arseniksäure sehr langsam etwas Arsenik, das sich als schwarzes Pulver auf dem Zink absetzt. Durch längeres Stehen gerinnt endlich die Flüssigkeit zu einer Gallerte von arseniksaurem Zinkoxyd. Setzt man aber zu der Arseniksäure etwas Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so wird unter starker Entwicklung von Wasserstoff- und Arsenikwasserstoffgas Arsenik als schwarzes Pulver auf das Zink gefällt.

Durch das Löthrohr kann die Arseniksäure in ihren Verbindungen weit leichter als durch Untersuchungen auf nassem

Wege entdeckt werden, selbst wenn sie nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist. Behandelt man arseniksaure Verbindungen auf Kohle mit der inneren Löthrohrflamme, so entwickelt sich der bekannte knoblauchartige Arsenikgeruch, wodurch die geringste Menge von Arsenik in arseniksauren Verbindungen erkannt werden kann. Man muss nie unterlassen, die auf Arseniksäure zu untersuchende Verbindung erst mit Soda zu mengen, ehe man sie mit der inneren Flamme des Löthrohrs behandelt, denn bei sehr kleinen Mengen von Arseniksäure kann man nur auf diese Weise die Gegenwart derselben finden. Es ist jedoch zu bemerken, dass sehr kleine Mengen von Arseniksäure, wenn sie in grofsen Mengen von gewissen Metalloxyden enthalten sind, eben so wenig durch das Löthrohr entdeckt werden können, wie arsenichte Säure unter gleichen Umständen (S. 372).

Werden arseniksaure Salze, deren Basen für sich keine Färbung in der äufseren Löthrohrflamme hervorbringen, wie z. B. arseniksaures Nickelkobalt und Eisenoxyd, in der Pincette der Spitze der blauen Löthrohrflamme ausgesetzt, so wird die äufsere Flamme intensiv hellblau gefärbt.

Die arseniksauren Salze sind feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltene Base feuerbeständig ist. Sehr viele von ihnen, besonders saure arseniksaure Verbindungen, sind schmelzbar. Mehrere saure arseniksaure Verbindungen verlieren durch starkes Erhitzen einen Theil der Arseniksäure, der dann zersetzt wird und als arsenichte Säure und Sauerstoffgas entweicht. Wenn der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre von starkem Glase angestellt wird, so setzt sich die arsenichte Säure in dem kälteren Theile der Röhre ab. Hat man die Verbindungen der Arseniksäure mit Kohlenpulver gemengt, so wird die Arseniksäure darin zersetzt. Enthalten sie einen Ueberschuss von Arseniksäure, oder wird die damit verbundene Base nicht durch Kohle zu Metall reducirt, so erhält man durch Glühen mit Kohle metallisches Arsenik, das sich in dem kälteren Theile der Glasröhre absetzt, wenn der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre angestellt wird. Andere Verbindungen geben auf diese Weise kein metallisches Arsenik, sondern verwandeln sich in ein nicht-flüchtiges Arsenikmetall. — Werden die arseniksauren Verbindungen mit Kohlenpulver und Borsäure gemengt, so geben sie einen Spiegel von metallischem Arsenik, wenn man sie in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt.

Aus den kleinsten Mengen der arseniksauren Salze, auch wenn sie von bedeutenden Mengen von Zinnoxyd und Antimonoxyden begleitet sind, kann man das Arsenik metallisch darstellen, wenn man die Verbindung mit einem Gemenge von Cyankalium und von kohlensaurem Natron eben so behandelt, wie dies oben S. 375 bei der arsenichten Säure gezeigt worden ist. Auch wenn die Arseniksäure in Schwefelarsenik verwandelt worden ist, so lässt sich aus diesem das metallische Arsenik auf dieselbe Weise darstellen. Es wird hiervon übrigens weiter unten noch ausführlicher gehandelt werden.

Die arseniksauren Verbindungen lassen sich also durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre, und in Auflösungen durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen Schwefelammonium leicht von den Substanzen unterscheiden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist. Sie können aber mit den arsenichtsauren Salzen verwechselt werden, von welchen sie in einigen Fällen schwer zu unterscheiden sind. Die im Wasser löslichen arsenichtsauren Verbindungen unterscheiden sich indessen wesentlich von den arseniksauren durch die verschiedene Farbe der Niederschläge, die in ihren Auflösungen durch salpetersaure Silberoxydauflösung, so wie auch durch schwefelsaure Kupferoxydauflösung bewirkt werden; bei weitem minder deutlich unterscheiden sie sich durch die mehr oder minder helle Farbe der gelben Niederschläge, die in den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt werden, besser jedoch durch die schnellere oder langsamere Fällung derselben. Durch das verschiedene Verhalten der Auflösungen der arsenichten Säure und der Arseniksäure gegen eine Magnesiaauflösung bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak können vorzüglich beide Säuren leicht von einander unterschieden werden, so wie auch ferner durch das verschiedene Verhalten des arsenichtsauren und des arseniksauren Kupferoxyds gegen Kalihydratlösung. — In den unlöslichen Salzen werden beide Säuren so unterschieden, dass man nach der Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und das erhaltene Schwefelarsenik untersucht, ob es der Arseniksäure oder der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist, indem man es in Ammoniak auflöst, und die Auflösung mit einer salpetersauren Silberoxydauflösung ver-

setzt (S. 371 und S. 384). Man kann auch das unlösliche Salz in Salpetersäure auflösen und in vielen Fällen durch salpetersaures Silberoxyd und vorsichtiges Hinzufügen von Ammoniak ein Silberoxydsalz erhalten, das man leicht an der Farbe als arsenichtsaures oder als arseniksaures Silberoxyd erkennen kann (S. 368 und 381).

Wenn Arseniksäure mit organischen Substanzen zusammen vorkommt, so kann das Verhalten derselben gegen Reagentien in etwas modificirt werden. Die Gegenwart von Weinsteinsäure ist aber auf die Fällung von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia von keinem Einfluss.

Die Auffindung des Arseniks in der Arseniksäure, die mit großen Mengen von organischen Substanzen gemengt ist, geschieht auf dieselbe Weise, wie die Auffindung der arsenichten Säure. Bei den meisten Methoden, den Arsenikgehalt aus letzterer darzustellen, wird übrigens dieselbe zuerst in Arseniksäure verwandelt.

Durch vielfältige Untersuchungen in neuerer Zeit ist man zu Methoden gekommen, auch die kleinsten Mengen von Arsenik nachzuweisen, wenn dasselbe in irgend einer Gestalt mit organischen Substanzen gemengt, namentlich wenn es im todten menschlichen Körper enthalten ist, selbst wenn derselbe eine Reihe von Jahren unter der Erde gelegen hat.

Nach allen Methoden sucht man das Arsenik in metallischer Gestalt darzustellen, denn vorzüglich nur als Metall ist dasselbe, selbst in den kleinsten, fast unwägbaren Mengen leicht und sicher zu erkennen. Es ist dies auch jetzt so allgemein angenommen, dass bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen man nur dann erst die Gegenwart des Arseniks sicher annimmt, wenn es als metallisches Arsenik dargestellt worden ist. In allen anderen Formen und Verbindungen wird die Gegenwart des Arseniks als nicht vollkommen bewiesen betrachtet.

Bei dem Gange der chemischen Untersuchung hat man zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden. Entweder findet sich in den Contentis des Magens und des Darmkanals, so wie im Ausgebrochenen arsenichte Säure in Substanz (denn wohl nur in dieser Form wird das Arsenik als Gift angewandt), oder dieselbe ist nicht mehr mechanisch abscheidbar. Im letzteren Falle ist sie entweder innig mit den Contentis gemengt, oder die ganze

Menge des Giftes war schon in das Blut oder in andere Organe übergegangen.

Im ersteren Falle, wenn man nämlich die arsenichte Säure in Substanz findet, ist die Untersuchung leicht. Glücklicher Weise ist dies der häufigste Fall, weil gewöhnlich bei Vergiftungen ein grofses Uebermaafs von arsenichter Säure, und dieselbe nicht in aufgelöster Form gegeben wird. Es wird dann die arsenichte Säure ausgesucht, was besonders gut angeht, wenn dieselbe nicht als ganz feines Pulver angewandt war, sondern in kleinen Körnern vorgefunden wird. Ist das Pulver der Säure zu fein, so muss man es durch Schlämmen mit kaltem Wasser abzusondern suchen.

Wenn man das Pulver oder die Körnchen durchs Abwaschen von aller organischer Materie befreit und getrocknet hat, nimmt man ein Körnchen, oder eine sehr geringe Menge des Pulvers in eine kleine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, und erhitzt es darin über der Spirituslampe. Es verflüchtigt sich vollständig, und setzt einen weifsen Anflug ab, der mit der Lupe besehen, krystallinisch erscheint, was oft mehr, oft minder deutlich bemerkt werden kann. Ein zweites Körnchen oder eine andere kleine Menge des Pulvers legt man in die S. 373 abgebildete Glasröhre, und reducirt es vermittelst eines Kohlensplitters zu metallischem Arsenik. Eine dritte sehr kleine Menge erhitzt man in einer an einem Ende zugeschmolzenen kleinen Glasröhre mit essigsaurem Kali oder Natron, wodurch der Geruch des Kakodyls entsteht (S. 371). — Hat man eine bedeutende Menge der arsenichten Säure gefunden, so kann man zum Ueberfluss einen Theil derselben durchs Kochen in Wasser auflösen, und die Auflösung mit den wichtigsten Reagentien, mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, mit sehwefelsaurer Kupferoxydauflösung und mit Schwefelwasserstoffwasser prüfen, besonders aber die Auflösung dazu verwenden, um vermittelst Zink und Schwefelsäure auf eine Weise, die weiter unten umständlich beschrieben werden wird, Arsenikwasserstoffgas zu entwickeln, um daraus metallisches Arsenik darzustellen.

Von allen diesen Reactionen aber sind immer die sichersten und am meisten charakteristischen die Reductionen zu Metall.

Die Untersuchung ist aber bei weitem schwieriger, wenn bei derselben der zweite Fall eintrifft, der nämlich, dass die

arsenichte Säure nicht mehr von den organischen Substanzen mechanisch abscheidbar ist, wenn sie also entweder zu innig mit den Contentis des Magens gemengt, oder wenn sie schon in das Blut oder in andere Organe übergegangen ist. Sie ist auch selbst unmittelbar nach der Vergiftung in dem Falle nicht mehr mechanisch abscheidbar, wenn sie in einer wässerigen filtrirten Auflösung angewandt worden ist, was übrigens glücklicher Weise selten zu geschehen pflegt.

In diesem zweiten Falle muss die ganze Masse der organischen Substanz, die Contenta des Magens, das Ausgebrochene der Speisen, der Magen selbst und der Darmkanal möglichst zerstört werden, um die kleinen Mengen des Arseniks finden und als Metall darstellen zu können.

Man hat dazu mehrere Methoden vorgeschlagen, von denen die folgende eine der zweckmäfsigsten zu sein scheint. Die ganze organische Substanz wird, wenn sie nicht an sich schon breiartig ist, fein geschnitten und gleichförmig unter einander gemengt. Man bringt sie in ein grofses Becherglas und fügt darauf ungefähr so viel mäfsig concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, als das Gewicht der Masse beträgt, oder so viel, dass dieselbe einen sehr dünnen Brei bildet. Man erwärmt das Ganze sehr gelinde und setzt chlorsaures Kali in kleinen Mengen, etwa immer einen halben Theelöffel voll in Pausen unter Umrühren so lange hinzu, bis die Masse nur hellgelb gefärbt, und dünnflüssig geworden ist. Man erhitzt dann noch länger, aber nur bei sehr mäfsiger Hitze, und steigert dieselbe nicht bis zum Kochen der Flüssigkeit, weil dadurch Arsenik verflüchtigt werden könnte. Man lässt sie dann vollständig erkalten, worauf man sie filtrirt. Ist die Masse zu bedeutend, so seiht man sie vor dem Filtriren durch ein reines leinenes Tuch, und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, bis er fast nicht mehr sauer reagirt. Das Waschwasser wird bei sehr gelinder Wärme im Wasserbade bis zu einem geringeren Volumen abgedampft, und darauf der zuerst filtrirten Flüssigkeit zugesetzt.

Aus dieser Flüssigkeit lässt sich das Arsenik entweder unmittelbar oder mittelbar in metallischer Gestalt darstellen.

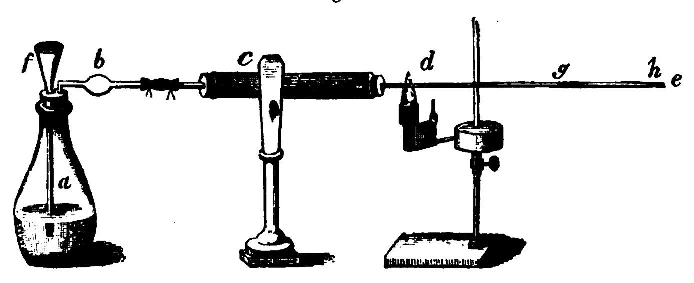
Unmittelbar geschieht dies, wenn man die in der Flüssigkeit enthaltene Arseniksäure in Arsenikwasserstoffgas, und dieses durch erhöhte Temperatur in metallisches Arsenik verwan-

delt, auf die Weise wie es schon oben S. 361 erwähnt worden ist. Es ist dies die sogenannte Marsh'sche Methode.

Man bedient sich dazu eines Wasserstoffgasapparates *a*, in welchem auf die bekannte Weise Wasserstoffgas entwickelt wird. Das Gas muss von aller Feuchtigkeit getrocknet werden, was nothwendig zu beobachten ist, weil man sonst nicht die gewünschten Resultate erhält. Zu dem Ende darf es aber nicht durch concentrirte Schwefelsäure, sondern nur durch eine Röhre mit Chlorcalcium *c* geleitet werden. Es ist deshalb gut, die Kugel *b* anzubringen, in welcher sich der gröfste Theil der Feuchtigkeit absetzen kann. An die Röhre *c* befestigt man eine ziem-



Fig 3.



lich lange Röhre; sie kann die Länge von mehreren Fufs haben. Diese muss von sehr schwer schmelzbarem Glase sein, und dabei von keinem gröfseren Durchmesser als von ein bis zwei Linien. Je kleiner zwar der Durchmesser der Röhre, desto besser ist es; aber sehr enge Röhren, selbst von schwer schmelzbarem Glase, werden zu leicht weich, und biegen sich beim Glühen. Das Glas darf kein Bleioxyd enthalten.

Man entwickelt aus der Flasche *a* Wasserstoffgas aus Zink, Wasser und concentrirter Schwefelsäure. Diese Stoffe müssen frei von jeder Spur von Arsenik sein, was nicht immer der Fall ist, denn namentlich enthält die käufliche Schwefelsäure oft Spuren von Arsenik. Es ist aber nicht nöthig, sie besonders zu prüfen, denn durch den Apparat selbst wird zugleich auch die Reinheit der angewandten Reagentien von Arsenik mit Sicherheit erkannt. Wenn man nämlich einen sehr langsamen Strom von Wasserstoffgas entwickelt hat, und der Apparat ganz mit diesem Gase angefüllt ist, bringt man eine Stelle der Glasröhre, etwa bei *d*, durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und unterhält dasselbe ungefähr

eine halbe Stunde hindurch, während man, wenn der Strom des Gases aufzuhören anfängt, etwas Schwefelsäure so durch den Trichter *f* nachgiefst, dass während des Eingiefsens nicht Blasen von atmosphärischer Luft in die Flasche *a* kommen. Waren nun das angewandte Zink und die Schwefelsäure vollkommen frei von Arsenik, so zeigt sich bei *d* keine Spur eines metallischen Spiegels. Zündet man ferner das ausströmende Gas bei *e* an, und hält in die Flamme eine weifse Porcellanplatte, oder eine weifse Porcellanschale, so dürfen auf dem Porcellan sich keine bräunliche, oder gar schwärzliche Flecken zeigen, wenn die Reinheit der Reagentien als erwiesen angesehen werden soll.

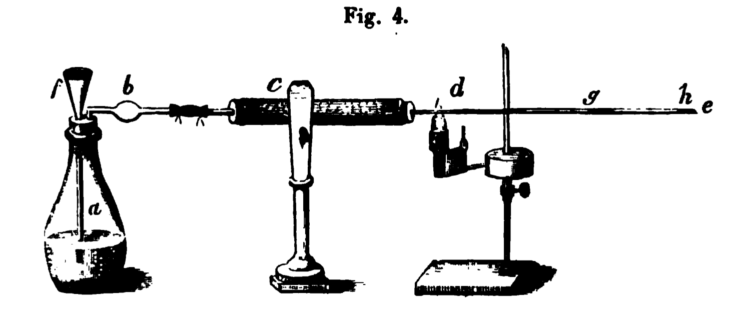
Hat man sich so von der Reinheit der Reagentien überzeugt, so giefst man, während beständig die Stelle *d* der Glasröhre im Glühen erhalten wird, durch den Trichter *f* zuerst kleine Mengen der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit, so dass man beim Giefsen stets vermeidet, dass Blasen von atmosphärischer Luft in die Flasche *a* kommen. Giefst man mit einem Male zu viel von der Flüssigkeit hinzu, und enthält sie sehr viel Arseniksäure, so wird die Gasentwicklung so stürmisch, dass der Inhalt der Flasche, wenn dieselbe nicht sehr geräumig war, übersteigen kann. Durch die rasche Gasentwicklung entsteht auch noch der Nachtheil, dass das gebildete Arsenikwasserstoffgas zu rasch bei der erhitzten Stelle *d* vorbeigeführt wird, und grofsentheils unzersetzt entweichen kann. Die rasche Entwicklung findet selbst noch dann statt, wenn die auf Arsenik zu untersuchende Flüssigkeit sehr wenig oder gar nicht sauer ist, und wenn der Wasserstoffgasstrom vorher sehr langsam ging; durch die Reduction der Arseniksäure zu Metall bildet dies nämlich mit dem Zink eine galvanische Kette, wodurch die Wasserzersetzung in einem hohen Grade beschleunigt wird.

Schon, nachdem sehr kleine Mengen der auf Arsenik zu untersuchenden Flüssigkeit in die Flasche *a* gegossen worden sind, bildet sich bei *d*, wenn Arsenik wirklich vorhanden ist, ein metallischer Spiegel, der bei höchst geringen Mengen bräunlich aussieht, bei gröfseren aber schwarz erscheint, und starken metallischen Glanz besitzt. Der Spiegel vermehrt sich in dem Maafse, als man mehr von der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Flasche *a* bringt. Aber selbst wenn der Strom des Gases äufserst langsam geht, so dass nach Anzündung des entweichenden Wasserstoffgases am Ende der Röhre bei *e* man eine Flamme kaum

bemerken kann, kann man es selten dahin bringen, alles Arsenik durch die Einwirkung der Hitze aus dem Arsenikwasserstoffgase als Metallspiegel auszuscheiden. Hält man daher in die Flamme eine weifse Porcellanplatte oder eine Porcellanschale, so zeigen sich auf derselben braune Flecken, die bei einem bedeutenderen Arsenikgehalte auch selbst schwarz erscheinen können.

Zweckmäfsiger ist es daher, die Glasröhre, während das Gas hindurchgeleitet wird, nicht nur an einer Stelle *d*, sondern an mehreren zu gleicher Zeit in Entfernungen von einigen Zollen zu erhitzen. Wenn der Strom des Gases gehörig langsam geht, so kann man, wie dies schon oben S. 362 bemerkt ist, es durch vier Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge dahin bringen, dass das ausströmende Wasserstoffgas frei von Arsenik ist, und man

Fig. 4.



erhält dann mehrere Spiegel metallischen Arseniks bei *d*, *g* und *h*, und aufserdem oft noch einen unbedeutenden vierten, während die Flamme bei *e* keine Arsenikflecke auf Porcellan mehr verursacht. Dann muss aber eine Glasröhre von vier Fufs Länge angewandt werden.

Man lässt nun nach und nach sämmtliche Flüssigkeit durch den Trichter *f* laufen, fährt aber auch nachher noch, während die Stellen der Glasröhre immerfort im Glühen erhalten werden, mit der Entwicklung des Wasserstoffgases fort, indem man von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure durch den Trichter *f* giefst. Die Entwicklung kleiner Mengen von Arsenikwasserstoffgas dauert noch sehr lange fort. Man hört mit dem Glühen der Glasröhre auf, wenn man hinreichende Metallspiegel erhalten hat, und lässt die Röhre erkalten, während das Gas noch durch dieselbe strömt. — Es ist oft zweckmäfsig, wenn man eine hin-

reichende Menge von starken Spiegeln erhalten hat, nicht die ganze Menge der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit bei einem Versuche zu verbrauchen, sondern einen Theil davon für spätere Untersuchungen zurückzubehalten. Für diese setzt man dann auch den ganzen Apparat mit der Chlorcalciumröhre *c*, die für andere Versuche nicht mehr zu gebrauchen ist, bei Seite.

Hat man nach langem Glühen der Glasröhre keine Spur eines Anflugs oder Metallspiegels bemerkt, und keine Flecke auf Porcellan durch die Gasflamme erhalten können, so kann man wohl von der Abwesenheit des Arseniks in der zu untersuchenden Substanz überzeugt sein, wenn man nicht sonst grobe Fehler bei der Untersuchung begangen hat.

Die erhaltenen metallischen Spiegel können leicht als Arsenik erkannt werden. Die lange Röhre wird zerschnitten, um die einzelnen Spiegel zu erhalten. Will man sie länger aufbewahren, so ist es zweckmäfsig, die Theile der Glasröhre mit den bedeutendsten Spiegeln an beiden Seiten zuzuschmelzen. Der unbedeutendste von ihnen, der bei *h* in der Glasröhre erzeugt worden ist, wird auf Arsenik geprüft, indem man ihn schwach mit einer kleinen Spirituslampe erhitzt, die Röhre dann sogleich in horizontaler Lage an die Nase bringt, und sie daran nach und nach neigt, wodurch der Luftzug das Arsenikgas in die Nase treibt, das in der kleinsten Menge durch den Knoblauchgeruch erkannt werden kann.

Hat man einen Ueberfluss von Metallspiegeln erhalten, so kann man mit ihnen noch andere Proben auf Arsenik anstellen. Vor Allem muss man sich überzeugt haben, dass der Metallspiegel vollständig flüchtig ist. Deshalb kann man schon während des Versuches durch eine kleine Spirituslampe einen Theil des Spiegels erhitzen. Er muss sich gänzlich verflüchtigen. — Einen anderen Spiegel oxydirt man durch Salpetersäure; es bildet sich dadurch zuerst besonders arsenichte Säure, durch längeres Erhitzen aber auch viel Arseniksäure. Man kann die Auflösung vorsichtig mit Ammoniak sättigen, und Silberoxydauflösung oder andere Reagentien zusetzen, welche die Gegenwart der arsenichten Säure und der Arseniksäure auf nassem Wege anzeigen. Vorzüglich aber muss man einen Spiegel, und zwar einen, der nicht aus zu wenig metallischem Arsenik besteht, mit etwas chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandeln, um auf eine Weise, die weiter unten ausführlich beschrieben werden wird, sich zu überzeugen, dass der Metallspiegel nur aus Arsenik besteht, und

nicht auch Antimon enthält, oder gar ganz von diesem Metalle gebildet ist.

Mehrere Chemiker, namentlich Fresenius, haben diese unmittelbare Ausscheidung des metallischen Arseniks durch den Marsh'schen Apparat verworfen, und eine mehr mittelbare Methode empfohlen. Es ist nämlich bisweilen möglich, dass flüchtige organische Substanzen, die mit dem Wasserstoffgase entweichen, durchs Glühen zersetzt werden, und Kohle und empyreumatische Stoffe erzeugen, die ein Ungeübter für metallisches Arsenik halten könnte. Man scheidet daher, um dies zu vermeiden, das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik ab.

In der mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali behandelten Flüssigkeit ist das Arsenik als Arseniksäure enthalten, die schwer durch Schwefelwasserstoffgas zu zersetzen ist. Man setzt daher zu ihr eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser, so dass die Flüssigkeit stark nach derselben riecht, und erhitzt sie so lange, bis der Geruch vollständig wieder verschwunden ist. Alsdann leitet man einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch, bis sie stark danach riecht. Darauf lässt man sie so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich wieder verschwunden ist, und filtrirt alsdann den Niederschlag des Schwefelarseniks ab. Wenn an der Gasableitungsröhre sich etwas Schwefelarsenik so fest angesetzt hat, dass es nicht mechanisch abgerieben werden kann, so löst man es in etwas Ammoniak auf, und fügt die ammoniakalische Auflösung zur anderen Flüssigkeit. Das Filtrum muss von feinem Filtrirpapier und möglichst klein sein. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält kein Arsenik mehr; es ist indessen anzurathen, noch einmal vor dem Fortgiefsen Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe zu leiten, um zu sehen, ob noch etwas Schwefelarsenik sich aus derselben abscheidet.

Der filtrirte Niederschlag enthält alles Arsenik als Schwefelarsenik. Er besteht aber nicht aus reinem Schwefelarsenik, sondern kann noch kleine Mengen von anderen Schwefelmetallen enthalten, deren Metalle in der Flüssigkeit aufgelöst waren, die mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wurde. Aufserdem enthält er viel organische Substanzen; oft kann er sogar gar kein Arsenik enthalten, und nur aus organischen Materien bestehen, namentlich wenn die zu untersuchende Substanz aus Fleisch, das viel Fett enthielt, bestand (S. 377). Denn in diesem Falle

entsteht oft in der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas ein gelblicher Niederschlag, der eine, wiewohl entfernte Aehnlichkeit mit Schwefelarsenik hat, und mit diesem gemengt, sich niederschlägt, wenn zugleich Arsenik in der Flüssigkeit enthalten war. Erhitzt man ihn daher nach dem Trocknen beim Ausschluss der Luft, so sublimirt sich aus ihm Schwefel und Schwefelarsenik und es bleibt eine sehr grofse Menge von Kohle zurück.

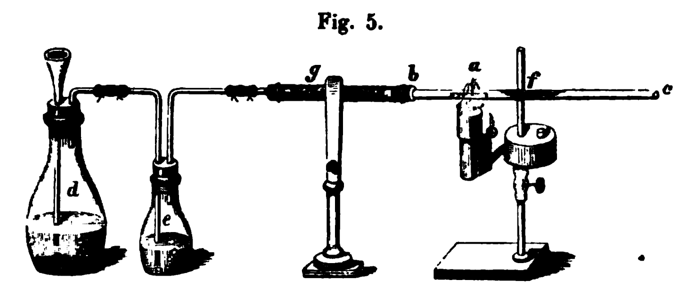
Man kann ihn von der gröfsten Menge der organischen Substanz trennen, wenn man ihn im feuchten Zustande auf dem Filtrum mit Ammoniak übergiefst, worin sich das Schwefelarsenik sehr leicht auflöst, während die organische Materie als ein weifsliches Pulver ungelöst zurückbleibt. Sollten in dem Niederschlage noch andere Schwefelmetalle in kleinen Mengen enthalten gewesen sein, so bleiben auch diese ungelöst zurück. Durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung im Wasserbade erhält man das Schwefelarsenik im gereinigten Zustande

Aus diesem Schwefelarsenik kann man das Arsenik metallisch auf verschiedene Weise darstellen. Man kann es in der Porcellanschale, in welcher man es durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung erhalten hat, mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, von Zeit zu Zeit sehr kleine Mengen von chlorsaurem Kali hinzusetzen, und vorsichtig erwärmen. Es löst sich das Arsenik als Arseniksäure auf, während Schwefel ungelöst zurückbleibt, und zwar um so weniger, je länger die Digestion gedauert und je mehr chlorsaures Kali man hinzugefügt hat. Aus der filtrirten Auflösung kann nun nach der Marsh'schen Methode das Arsenik im metallischen Zustande erhalten werden, indem man nach und nach dieselbe, wie es S. 392 ausführlich gezeigt worden ist, durch den Trichter *f* in die Entbindungsflasche *a* giefst, aus welcher Wasserstoffgas entwickelt wird. Man erhält dann, wenn die Stelle der angebrachten Glasröhre bei *d* erhitzt wird, einen Spiegel von metallischem Arsenik.

Nach einer anderen Methode, deren sich Fresenius bedient, mengt man das erhaltene gereinigte Schwefelarsenik oder einen Theil davon in einem kleinen Mörser von Achat mit ungefähr gleichen Theilen trockenem kohlensauren Natron und Cyankalium, das nach der Vorschrift von Liebig bereitet ist und daher cyansaures Kali enthalten kann. Das Gemenge bringt man sorgfältig und schnell, damit es nicht Feuchtigkeit anziehe, in

eine kleine an beiden Seiten offene Glasröhre *a* von ungefähr 2 Zoll Länge und 2 Linien Durchmesser, und schiebt dieselbe in eine längere und breitere Glasröhre *b c*. Diese ist mit einem Apparate *d* verbunden, aus welchem Kohlensäuregas entwickelt wird, welches man zum Trocknen durch die Flasche *e* leitet, in welcher concentrirte Schwefelsäure enthalten ist, und sodann durch die Chlorcalciumröhre *g*. Ist der ganze Apparat

Fig. 5.



mit Kohlensäuregas angefüllt, so erhitzt man, während das Kohlensäuregas sehr langsam strömt, die Stelle bei *a* durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Es erzeugt sich dadurch ein Spiegel von metallischem Arsenik bei *f*, während das entweichende Gas einen Knoblauchgeruch zeigt.

Man kann auch statt mit Kohlensäuregas den Apparat mit Wasserstoffgas füllen. Es ist jedoch dies deshalb nicht anzurathen, weil, wenn zufällig kein Arsenik, wohl aber Antimon vorhanden ist, man einen Metallspiegel erhalten würde, der aber bei Anwendung von Kohlensäuregas nicht erscheinen kann. Es wird dies weiter unten ausführlicher erörtert werden.

Wohl nur in wenigen Fällen ist es anzurathen, aus der Flüssigkeit, welche man aus der durch Arsenik vergifteten organischen Substanz durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und mit chlorsaurem Kali erhalten hat, erst das Schwefelarsenik zu fällen. Man thut fast immer am besten, unmittelbar aus dieser Flüssigkeit durch den Marsh'schen Apparat das metallische Arsenik darzustellen.

Man hat noch mehrere Methoden vorgeschlagen, um die organischen Substanzen, in welchen man höchst geringe Mengen von Arsenik vermuthet, zu behandeln, um dasselbe daraus im metallischen Zustande darzustellen. Soll dies z. B. aus einem Leichnam geschehen, der mehrere Monate oder selbst

Jahre unter der Erde gelegen hat, so ist dies mit vielen Schwierigkeiten verbunden; die ganze Operation ist auch in hohem Grade widerlich. Man trennt dann die weichen Theile, welche durch Fäulniss oft in einander geflossen sind, von den Knochen, und behandelt sie nach Wöhler's Vorschrift in einer grofsen Porcellanschale nach und nach mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 in der Wärme unter Umrühren, bis Alles in einen gleichartigen Brei verwandelt worden ist. Darauf setzt man eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat bis zur Uebersättigung hinzu. Man kann auch statt derselben kohlensaures Kali oder Natron zur Sättigung anwenden, aber das weggehende Kohlensäuregas bildet einen so zähen, langsam steigenden Schaum, dass man bei der Sättigung wenigstens mit Vorsicht verfahren muss, um nicht durch Uebersteigen der Masse von derselben zu verlieren. Man fügt darauf noch mehr salpetersaures Kali hinzu, ungefähr so viel als das Gewicht der organischen Masse beträgt, dampft das Ganze, so weit es angeht, bis zur Trockenheit ab, und trägt es nach und nach in kleinen Antheilen in einen neuen reinen hessischen Tiegel, der bis zum schwachen Glühen erhitzt worden ist. Hierdurch wird alle organische Materie oxydirt, und das Arsenik, wenn es vorhanden war, in arseniksaures Alkali verwandelt. Es ist hierbei aber wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Materie unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsenik verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemenge vorläufig kleine Proben zu machen, indem man sie in einen kleinen glühenden Tiegel wirft, und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weifs ist. So lange sie schwarz, also kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemengt werden.

Die Masse, welche nun im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrichtsaures Alkali enthält, und arseniksaures Alkali enthalten kann, wird in der kleinsten erforderlichen Menge kochenden Wassers aufgelöst, und diese Lösung, ohne dass man sie von der darin suspendirten phosphorsauren Kalkerde und der Kieselsäure abfiltrirt, in einer Porcellanschale durch allmäliges Zusetzen von concentrirter destillirter Schwefelsäure so gesättigt, dass von letzterer ein kleiner Ueberschuss vorhanden bleibt. Hierauf wird der entstandene Salzbrei so

lange vorsichtig erhitzt, bis alle salpetrichte Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben sind. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten. — Besser ist es wohl, diese Operation in einer Retorte mit Vorlage vorzunehmen. Denn wenn in der organischen Substanz Chlormetalle enthalten waren, so kann bei dieser Gelegenheit durch die Schwefelsäure auch ziemlich viel Chlorarsenik verflüchtigt werden.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit sehr wenigem kalten Wasser angerührt, und die Flüssigkeit von der grofsen Menge des entstandenen schwefelsauren Kali's abgeseiht. Letzteres wird noch einige Mal mit kaltem Wasser gewaschen und das Waschwasser zur ersten Flüssigkeit gesetzt. Diese wird dann mit Vorsicht nach und nach in eine Entbindungsflasche, aus welcher Wasserstoffgas entwickelt wird, auf die Weise, wie es S. 392 beschrieben ist, gebracht, und das Arsenik aus dem gasförmig sich entbindenden Arsenikwasserstoff dargestellt. Wenn man es vorzieht, kann man auch die Flüssigkeit mit schweflichter Säure behandeln, und sehr lange durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Arsenik als Schwefelarsenik zu fällen; es ist jedoch weit einfacher, die Flüssigkeit unmittelbar nach der Marsh'schen Methode zu behandeln.

Eine andere oft angewandte Methode der Behandlung ist die, die zu untersuchenden Theile durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zu verkohlen. Aber hierbei kann Arsenik als Chlorarsenik sich verflüchtigen, wenn Chlormetalle in der organischen Substanz enthalten waren. In jedem Falle scheint diese Behandlung, die auch noch andere mannichfaltige Nachtheile hat, trotz ihrer häufigen Empfehlung keine Vortheile vor der angeführten Methode zu haben.

Es kann bei allen diesen Untersuchungen nicht dringend genug empfohlen werden, alle Reagentien, die man anwendet, vorher auf ihre Reinheit, und namentlich auf einen Gehalt von Arsenik zu untersuchen. Dies geschieht aber sehr einfach auf die Weise, wie es schon oben S. 392 von der Schwefelsäure und vom Zink gezeigt worden ist. Besonders muss auch die anzuwendende Chlorwasserstoffsäure auf dieselbe Art durch den Marsh'schen Apparat geprüft werden.

Bei diesen Untersuchungen über die Auffindung sehr kleiner Quantitäten von Arsenik in grofsen Mengen von organischen Substanzen kann man nicht verlangen, die Quantität des erhaltenen Arseniks genau zu bestimmen. Aber eine ungefähre Be-

stimmung des metallisch dargestellten Arseniks, der Menge nach, ist oft schon deshalb wünschenswerth, weil man sich bei einem durch die Marsh'sche Probe erhaltenen Arsenikspiegel aufserordentlich leicht hinsichtlich der Menge des Arseniks täuschen kann. Eine solche annähernde Bestimmung wird überdies auch oft bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verlangt. Man braucht zwar nur die Glasröhre mit dem Spiegel zu wägen, das Arsenik aufzulösen, und dann die Glasröhre wieder zu wägen, um die Menge des Arseniks zu bestimmen; da aber sehr viel Arsenik als Arsenikwasserstoffgas fortgegangen sein kann, so kann diese Bestimmung aufserordentlich ungenau sein.

Man wendet, nach Berzelius (Jahresbericht 20ster Jahrg. S. 193.), am sichersten folgende Methode an, um die Menge des Arseniks im entstandenen Arsenikwasserstoffgas zu bestimmen: Man legt ungefähr in die Mitte eines engen Glasrohrs, das nicht mehr als eine oder zwei Linien inneren Durchmesser zu haben braucht, an einen spiralförmig zusammengerollten Kupferdraht eine ein bis anderthalb Zoll lange Schicht von Kupferoxyd, und reducirt dieses durch einen Strom von Wasserstoffgas auf die Weise, dass das Oxyd durch die Flamme einer Spirituslampe glühend erhalten wird, so lange sich noch Wasser bildet Wenn das Rohr hinter dem reducirten Kupfer von dem entstandenen Wasser durch Trocknen befreit worden ist, lässt man es erkalten, während noch Wasserstoffgas durch dasselbe hindurchgeht. Nach der vollständigen Erkaltung wird ein wenig trockene atmosphärische Luft durch das Rohr gesogen, um das Wasserstoffgas daraus zu entfernen, und es dann gewogen, worauf es zum Gebrauche vorbereitet ist.

Wenn nun in der Entbindungsflasche vermittelst reinen Zinks und reiner Schwefelsäure Wasserstoffgas so lange entwickelt worden, bis der Apparat damit angefüllt ist, wird das Rohr mit dem Kupfer daran gebunden, und dieses glühend gemacht. Dann giefst man vorsichtig nach und nach in längeren Pausen durch den Trichter die auf Arsenik zu untersuchende Flüssigkeit. Das Wasserstoffgas, welches im Anfange der Operation entwickelt wird, nachdem so eben die ganze Menge der Flüssigkeit in die Flasche gebracht worden war, ist aus leicht begreiflichen Gründen reicher an Arsenikwasserstoffgas, das sich später entwickelnde wird immer ärmer, weil sich die Quantität der Arseniksäure oder der arsenichten Säure in der Flüssigkeit fortwährend vermindert. Man darf daher die ersten Gasportionen dadurch nicht verlieren, dass

man damit die Luft aus dem Apparate austreibt. Je schwächer die Gasentwicklung vor sich geht, desto sicherer wird alles Arsenikwasserstoffgas zersetzt. Wenn die Gasentwicklung anfängt abzunehmen, so kann sie durch neu hinzugegossene Schwefelsäure noch einige Male wieder verstärkt werden, um die letzten Spuren von Arsenik aus der Flüssigkeit auszutreiben, so weit dies nämlich möglich ist. Es geht keine Spur von Arsenik mit dem Wasserstoffgase weg, welches durch das glühende Kupfer geleitet ist.

Nach Beendigung der Operation ist der vordere Theil des Kupfers weifs und in Arsenikkupfer verwandelt. Die Gewichtszunahme des Rohrs besteht in Arsenik. Eine kleine, von dem weifsen Theile genommene Probe giebt vor dem Löthrohre den entscheidendsten Beweis, dass das Aufgenommene Arsenik ist, nämlich durch den unverkennbaren Geruch. Will man aus dem Kupfer das Arsenikkupfer abscheiden, so digerirt man es mit Kupferchlorid und Chlorwasserstoffsäure, worin sich das reine Kupfer auflöst mit Zurücklassung des Arsenikkupfers, welches durch Waschen mit Chlorwasserstoffsäure von Kupferchlorür befreit wird.

Zu diesem Versuche kann man auch eine gewogene Menge von Kupferoxyd anwenden, welches zuvor zur Entfernung aller Feuchtigkeit in einem durch das Rohr geleiteten Strom von atmosphärischer Luft geglüht worden ist. Aus dem Gewichte des Oxyds erkennt man das des Kupfers. Während der Operation wird das Oxyd zu Metall reducirt, und was dieses dann mehr wiegt, als nach der Rechnung, ist Arsenik.

Man erhält hierbei nie die ganze Menge des Arseniks, die in der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten ist. Ein Theil, dessen Menge sich nicht sicher bestimmen lässt, bleibt beim Zink in der Entbindungsflasche. Im Durchschnitt kann man mit Berzelius annehmen, dass man zwei Drittel von dem vorhandenen Arsenik als Arsenikkupfer erhält.

Bei der Darstellung des metallischen Arseniks vermittelst des Marsh'schen Apparates muss ein wichtiger Umstand nicht übersehen werden, der nämlich, dass Antimon als antimonichte Säure, als Antimonsäure, als Chlorantimon, oder überhaupt in sauren Auflösungen unter ganz denselben Umständen wie das Arsenik eine gasförmige Wasserstoffverbindung bildet, welche durchs Erhitzen auf eine ganz ähnliche Weise wie das Arsenikwasserstoffgas zersetzt wird, und einen Spiegel von metallischem

Antimon bildet, der eine ganz überraschende Aehnlichkeit mit dem Metallspiegel des Arseniks hat (S. 259 und S. 276). Bei einem sehr dünnen Anfluge erscheint es wie dieses braun, bei einer dickeren Schicht schwarz, und metallisch glänzend. Bringt man die Glasröhre, durch welche man das Gas leitet, nicht zum Glühen, zündet dieses aber an, so erhält man, wenn man in die Flamme eine weifse Porcellanplatte oder Porcellanschale hält, braune oder schwarze Flecke von metallischem Antimon, die bisweilen fast vollkommen denen des metallischen Arseniks, die unter ähnlichen Umständen erzeugt worden sind, gleichen. Gewöhnlich zwar sind die Ränder der Flecke, welche aus Arsenik bestehen, braun, die aus Antimon bestehenden schwarz; aber wenn der Anflug sehr dünn ist, können diese auch braune Ränder haben.

Man muss Vorsicht anwenden, um einen auf die angegebene Weise erhaltenen Spiegel des Arseniks von einem des Antimons zu unterscheiden, besonders aber um zu erkennen, ob der Metallspiegel nicht zugleich aus Antimon und Arsenik besteht.

Das Arsenik kann man vom Antimon in der Glasröhre dadurch unterscheiden, dass man den Metallspiegel in derselben in horizontaler Lage durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe etwas erhitzt, die Röhre in dieser Lage sogleich an die Nase bringt und sie dann neigt, worauf man einen deutlichen Knoblauchgeruch bemerkt, der sich nicht zeigt, wenn der Spiegel aus Antimon bestand. Auch wenn man, während die gasförmige Wasserstoffgasverbindung sich erzeugt, und in der Glasröhre sich schon ein Metallspiegel abgesetzt hat, diesen erhitzt, hat das ausströmende Gas einen deutlichen Knoblauchsgeruch, wenn Arsenik vorhanden war; bestand dagegen der Spiegel aus Antimon, so ist das Gas fast geruchlos.

Der Spiegel des Arseniks ist ungleich flüchtiger als der des Antimons, das sehr schwerflüchtig ist. Man kann sich aber in der Flüchtigkeit der beiden Metalle täuschen, wenn der Spiegel des Arseniks dick, und die Röhre, auf welcher er sich abgesetzt hat, auch von sehr dickem Glase ist, der Antimonspiegel dagegen dünn, und in einer Röhre von dünnem Glase sich befindet.

Schneidet man von der Glasröhre die Stelle, wo der Metallspiegel sich angesetzt hat, mit der Feile ab, bringt dieses Stück der Röhre in ein Reagensglas von nicht grofsem Durchmesser, und setzt etwas reine verdünnte Salpetersäure hinzu, so dass der

Spiegel davon benetzt wird, so verwandelt sich derselbe, wenn das Ganze mäfsig erhitzt wird, in eine weifse Kruste von antimonichter Säure, die sich in der Salpetersäure nicht auflöst, wenn der Spiegel aus Antimon bestand. Bestand er aber aus Arsenik, so löst er sich in der Säure auf; welche dann arsenichte Säure und Arseniksäure enthält.

Hat man das abgeschnittene Stück der Glasröhre mit dem Metallspiegel in das Reagensglas gebracht, bringt sodann einige Gran von chlorsaurem Kali hinein, setzt darauf so viel Chlorwasserstoffsäure dazu, dass der Spiegel davon benetzt werden kann, und lässt das Ganze in der Kälte stehen, so verschwindet der Spiegel bald und löst sich in der Säure auf, wenn er aus Arsenik bestand. Ein Antimonspiegel widersteht sehr lange der Einwirkung des Chlors, und es dauert längere Zeit, ehe er sich in der Säure aufgelöst hat, wozu sogar oft ein Erwärmen derselben nöthig ist. Aber auch bei dieser Probe kann man sich täuschen, indem ein dicker Arsenikspiegel oft später unter den angegebenen Umständen verschwindet, als ein sehr dünner Antimonspiegel, und man durch blofses Ansehen nicht sicher darüber urtheilen kann, ob ein Metallspiegel mehr oder weniger dick oder dünn ist.

Hat man in dem Inneren einer weifsen Porcellanschale die metallischen Flecke aus den Flammen der gasförmigen Wasserstoffverbindungen sich absetzen lassen, befeuchtet dieselben mit einer Auflösung von Jod in Weingeist, und lässt diesen sodann darauf freiwillig verdunsten, so werden die Flecke roth, indem sie sich in Jodmetalle verwandeln. Aber die Farbe des entstandenen Jodarseniks ist der des Jodantimons sehr ähnlich, und beide verschwinden vollständig, wenn sie lange der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt werden. Es verschwinden freilich die Flecke des Jodarseniks weit früher als die des Jodantimons, doch hierauf lässt sich, obgleich man es vorgeschlagen hat, nicht mit Sicherheit eine Unterscheidung gründen.

Wenn man die metallischen Flecke auf einer Porcellanplatte erhalten hat, so kann man, nach Cotterau's Vorschlag, damit eine Porcellanschale oder Tasse bedecken, in welche man einige kleine Stücke von Phosphor gelegt hat. Bestanden die metallischen Flecke aus Arsenik, so verschwinden sie nach einigen Stunden; bestanden sie aber aus Antimon, so bleiben sie mehrere Tage, ja bisweilen Wochen hindurch ohne zu verschwinden. Dann aber nehmen sie nach und

nach ab, und gehen gänzlich fort. Hat man die metallischen Flecke in einer Porcellanschale sich absetzen lassen, so legt man in diese die kleinen Phosphorstücke, und bedeckt die Schale lose mit einer Glasplatte. — Es ist das entstehende Ozon, durch welches das Arsenik bei weitem früher oxydirt wird, als das Antimon.

Diese Methode, welche zwar ein gutes Resultat giebt, hat aber doch den Uebelstand, dass man bisweilen in der Erkennung des Metalls schwankend sein kann, indem es möglich ist, dass starke Flecken von Arsenik nach längerer Zeit verschwinden können, als äufserst dünne Flecken von Antimon.

Befeuchtet man aber die im Inneren einer Porcellanschale oder eines Porcellantiegels hervorgebrachten metallischen Flecke mit einigen Tropfen von Schwefelammonium und dampft dasselbe über den Flecken bei sehr gelinder Hitze bis zur Trockniss ab, so werden die Metalle vollkommen geschwefelt. Es erscheint das Schwefelarsenik mit der ihm eigenthümlichen gelben, das Schwefelantimon mit der ihm eigenen oranienrothen Farbe, und die metallischen Flecke des Arseniks und des Antimons können auf diese Weise leicht und sicher unterschieden werden. Uebergiefst man das gelbe Schwefelarsenik mit Chlorwasserstoffsäure, so wird es nicht davon verändert; man kann sogar bei gelinder Wärme die Chlorwasserstoffsäure abdampfen, ohne das gelbe Schwefelarsenik zu zerstören. Uebergiefst man hingegen das oranienrothe Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure, so verschwindet bei gelindem Erwärmen die Farbe sogleich. Selbst wenn die metallischen Flecke äufserst klein waren, kann man auf diese Weise die Natur derselben erkennen, und es scheint diese Methode der Unterscheidung von allen die zweckmäfsigste zu sein. Man darf sie aber nur auf die Flecke, nicht auf die in der Glasröhre erhaltenen Spiegel anwenden, besonders wenn diese von einiger Dicke sind. Uebrigens muss man genau so verfahren, wie es angegeben ist. Wendet man statt Schwefelammonium Schwefelwasserstoffwasser an, so werden, auch wenn man erhitzt, und selbst abdampft, die Flecke nur sehr unvollkommen in Schwefelmetalle verwandelt, besonders wenn sie nicht zu dünn sind. Man kann zwar durch einige Tropfen von concentrirtem Chlorwasser die Flecke auflösen, dann Schwefelwasserstoffwasser hinzufügen und vorsichtig bei gelinder Wärme abdampfen, worauf man die Schwefelmetalle mit ihren charakteristischen Farben erhält. Das vollständige

Abdampfen ist nämlich darum nothwendig, weil das Chlorwasser die Metalle gewöhnlich bis zur höchsten Oxydationsstufe bringt, und die Arseniksäure dann im Anfange gar nicht durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt wird. Aber diese Methode lässt sich nur gut bei den Flecken des Arseniks anwenden, nicht bei denen des Antimons, denn wenn auch beim Abdampfen die oranienrothe Farbe des Schwefelmetalls sich zeigt, so kann sie beim völligen Abdampfen wenigstens zum Theil zerstört werden, indem dann die kleine Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure im concentrirten Zustande das erzeugte Schwefelantimon wieder auflösen kann.

Um nun aber einen Spiegel des Arseniks von einem des Antimons mit Sicherheit zu unterscheiden, und um zugleich zu erkennen, ob der Metallspiegel nicht auch vielleicht aus beiden Metallen zugleich besteht, mache man folgende Versuche: Man bringe auf die oben S. 403 angeführte Art das Stück der Glasröhre mit dem Metallspiegel in ein Reagensglas, schüttet einige Gran von chlorsaurem Kali hinein, und bringe so viel Chlorwasserstoffsäure dazu, dass der Metallspiegel davon befeuchtet wird. Wenn in der Kälte der Spiegel sich nicht vollständig auflösen will, so erwärmt man das Ganze vorsichtig und gelinde; beim stärkeren und anhaltenderen Erhitzen würde besonders etwas Chlorarsenik leicht sich verflüchtigen können. Wird auch dann der Spiegel noch nicht vollständig aufgelöst, so setze man von neuem eine kleine Menge vom chlorsauren Kali hinzu. Nach völliger Auflösung erwärme man das Ganze zwar sehr gelinde, aber längere Zeit. Dies ist nothwendig, weil das Arsenik sich in Arseniksäure verwandeln muss, aber sich oft nur arsenichte Säure bildet, wenn der Spiegel in der Kälte aufgelöst wird. Man spüle dann das Stück der Glasröhre ab, setze etwas von einer concentrirten Auflösung von Weinsteinsäure, so wie von einer gleichfalls concentrirten Auflösung von Chlorammonium hinzu, und übersättige das Ganze mit Ammoniak, worauf man dasselbe längere Zeit stehen lässt. Es darf hierdurch keine Spur von Fällung sich zeigen, sowohl wenn der Spiegel aus Arsenik, als auch wenn er aus Antimon bestand. Es entsteht indessen bisweilen, sobald man nicht genau so verfahren hat, wie erwähnt wurde, eine geringe Trübung, wenn Antimon aufgelöst worden war. Die Ursache davon ist dann immer ein zu geringer Zusatz von Weinsteinsäure oder Chlorammonium. Man muss dies zu vermeiden suchen, denn hat sich einmal nach der Uebersätti-

gung mit Ammoniak etwas Antimonsäure ausgeschieden, so lässt sie sich etwas schwer durch Weinsteinsäure wieder auflösen. In jedem Falle muss man nach der Uebersättigung mit Ammoniak mehrere Stunden oder länger warten, um sich zu überzeugen, dass in der Auflösung sich keine Trübung zeigt. Sodann setzt man zur klaren Flüssigkeit etwas von einem Gemisch von klaren Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia, von Chlorammonium, von Weinsteinsäure und von überschüssigem Ammoniak, welches Gemisch zu diesem Zwecke vorräthig bereitet sein kann. Nach dem Umschütteln lässt man das Ganze in der Kälte stehen. Es zeigt sich dann nach einiger Zeit ein gröfserer oder geringerer Niederschlag, wenn der Metallspiegel aus Arsenik bestand; es entsteht aber nicht die mindeste Trübung, wenn derselbe reines Antimon war.

Hat man einen Niederschlag von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia erhalten, so muss derselbe, nachdem er 12 Stunden oder länger in der Kälte sich abgesetzt hat, filtrirt und mit etwas ammoniakhaltigem Wassser ausgesüfst werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu ihr Schwefelwasserstoffwasser, worauf man sie bedeckt stehen lässt. Wird dadurch auch nach längerer Zeit keine Veränderung bewirkt, so bestand der Spiegel blofs aus Arsenik; entsteht aber ein gröfserer oder geringerer oranienrother Niederschlag, so war neben dem Arsenik auch Antimon im Metallspiegel vorhanden.

Die erhaltene arseniksaure Ammoniak-Magnesia muss der Sicherheit wegen auf einen Gehalt an Arsenik untersucht werden. Wenn der Niederschlag auf einem kleinen Filtrum gesammelt und ausgesüfst worden ist, so wird er getrocknet, vom Filtrum getrennt, in einem kleinen Agatmörser mit Cyankalium allein, oder mit Cyankalium und etwas kohlensaurem Natron gemengt, und in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre nach der S 375 beschriebenen Weise geglüht. War kohlensaures Natron in dem angewandten Gemenge, so darf die Glasröhre einen nicht zu engen Durchmesser haben. Es sublimirt sich dann metallisches Arsenik, das sich als ein glänzender Metallspiegel an dem kälteren Theil der Glasröhre ansetzt, und nach dem Erkalten auf Arsenik untersucht werden kann.

Bei dieser ganzen Untersuchung, um Arsenik vom Antimon zu unterscheiden, ist es nicht dringend genug zu empfehlen, dass man genau das beschriebene Verfahren beobachte, wenn entscheidende

Resultate erhalten werden sollen. Sie gelingt auch oft nicht, wenn der zu untersuchende Metallspiegel gar zu gering gewesen ist.

Es ist ferner auch zu bemerken, dass, wenn in der Glasröhre eine äufserst geringe Menge von metallischem Arsenik, gleichsam nur ein Hauch, sich abgesetzt hatte, man bei einem grofsen Zusatz von Weinsteinsäure oft keine Fällung von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia erhält, besonders nach langem Stehen. Es muss aber in der That die Menge des Arseniks höchst unbedeutend sein, wenn dies der Fall sein sollte.

Wenn man bei einer Untersuchung durch Schwefelwasserstoffgas sehr kleine Mengen eines Schwefelmetalls erhalten hat, von welchem man durch die Farbe nicht mit Sicherheit entscheiden kann, ob sie aus Schwefelarsenik oder aus Schwefelantimon bestehen, so können diese, nach Fresenius, sehr leicht auf folgende Weise unterschieden werden. Man mengt die kleine Menge des getrockneten Schwefelmetalls in einem kleinen Agatmörser mit kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammen und bringt das Gemenge, wie dies S. 398 gezeigt worden ist, in eine an beiden Seiten offene Glasröhre, welche man dann in eine längere und breitere Glasröhre schiebt. Wenn man in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas das Gemenge zum Glühen bringt, so erhält man in einiger Entfernung einen Spiegel von metallischem Arsenik, wie dies oben angeführt worden ist, wenn das Schwefelmetall Arsenik enthielt; aber keinen metallischen Anflug, wenn es Schwefelantimon war. Erhitzt man hingegen die Schwefelmetalle auf dieselbe Weise in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man nicht nur durch Arsenik, sondern auch durch Antimon einen Metallspiegel an der kalten Stelle der Glasröhre. Das Resultat bei diesen Versuchen ist dasselbe, wenn man auf diese Weise sowohl die Schwefelverbindungen des Arseniks und Antimons untersucht, die den höchst oxydirten, als auch die, welche den minder oxydirten Säuren dieser Metalle entsprechen. Zu bemerken ist aber, dass wenn die metallischen Schwefelverbindungen sehr viele organische Substanzen enthalten, die Reduction durch Cyankalium selbst beim Arsenik missglücken kann.

Es ist nicht eigentlich nöthig, die Reduction des Arseniks vermittelst des Cyankaliums in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas vorzunehmen, sondern es kann dies auf eine einfachere und bequemere Weise in einer Glasröhre geschehen, wie sie S. 375 abgebildet ist. Bei sehr kleinen Mengen des Arseniks erhält

man aber ein sichereres und genaueres Resultat, wenn man in Kohlensäuregas arbeitet.

Durch diese Methode kann man übrigens die kleinsten Mengen von Arsenik in Substanzen entdecken, die zugleich viel Antimon und viel Zinn enthalten, was sonst auf anderen Wegen mit Schwierigkeiten verbunden ist. Es ist dabei gleichgültig, ob diese Metalle an Sauerstoff oder an Schwefel gebunden sind. Nach der Mengung der Substanzen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron kann die Erhitzung in Glasröhren oder sicherer in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas geschehen. Auf diese Weise überzeugt man sich oft am besten von der Gegenwart des Arseniks im käuflichen Schwefelantimon (Antimonium crudum).

Bei Anwendung der älteren Methoden, um Arsenik in organischen Substanzen zu finden, konnte oft die Gegenwart dieses Metalls, wenn nur kleine Mengen desselben vorhanden waren, übersehen werden. Die älteste, früher allgemein angewandte, und für ihre Zeit zweckmäfsigste Methode, nach welcher man zuerst das Arsenik im metallischen Zustande erhielt, ist die von Val. Rose (Gehlen's Journ. für Chem. und Phys. Bd. II. S. 665.). Sie schrieb vor, die organische Substanz mit einer Auflösung von Kalihydrat auszukochen, die colirte Auflösung mit Salpetersäure zu übersättigen, die filtrirte Auflösung mit kohlensaurem Kali der Sättigung nahe zu bringen, und sie dann mit Kalkwasser zu fällen, worauf man aus dem erhaltenen Niederderschlag vermittelst Kohle und etwas Borsäure das metallische Arsenik darstellte. Nach dieser Methode konnten kleine Mengen von aufgelöster arsenichter Säure und von Arseniksäure nicht gefällt werden, weil die Kalkerdesalze beider Säuren an sich nicht vollständig unlöslich sind, und durch die Auflösungen mancher, besonders ammoniakalischer Salze, zum Theil sehr leicht, und in bedeutender Menge aufgelöst erhalten werden können.

Sehr unzweckmäfsig waren aber mehrere Modificationen, welche man bei diesem Gange der Untersuchung anbrachte. Man schlug vor, die mit Salpetersäure behandelte Flüssigkeit, um das durch das entweichende Kohlensäuregas entstehende Schäumen zu verhüten, statt mit kohlensaurem Kali mit Ammoniak zu sättigen, wodurch aber eine grofse Menge von ammoniakalischem Salze gebildet wurde, welches die Fällung sehr grofser Mengen von arsenichtsaurer Kalkerde ganz verhindern

konnte. — Man zog es auch bisweilen vor, die durch Kochen mit Kalihydrat erhaltene Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen. Hierbei hat aber Otto eine sehr wichtige Bemerkung gemacht. Bestand nämlich die organische Substanz aus sogenannten Proteïnsubstanzen (Fleisch, Blut, Pflanzeneiweifs u. s. w), welche alle kleine Mengen von Schwefel enthalten, so bilden diese bei der Behandlung mit Kalihydrat Proteïnkali und Schwefelkalium, welches, wenn eine kleine Menge von arsenichter Säure vorhanden war, dieselbe in Schwefelarsenik verwandelte, das vom Schwefelkalium aufgelöst wurde. Wird darauf die filtrirte Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so fällt neben dem Proteïn auch Schwefelarsenik nieder, und wenn die Menge der arsenichten Säure so gering war, dass sie von dem entstandenen Schwefelkalium in ein Schwefelsalz verwandelt werden konnte, so kann die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte und filtrirte Auflösung ganz arsenikfrei sein.

XLIX. Tellur, Te.

Das Tellur hat metallischen Glanz; die Farbe desselben ist der des Antimons ähnlich, doch minder bläulich; in sehr fein zertheiltem Zustande, wenn es aus Auflösungen im metallischen Zustande abgeschieden wird, kann es eine braune Farbe besitzen. Es ist wie das Antimon sehr stark blättrig, spröde, und lässt sich leicht pulvern. Es leitet zwar wie die übrigen Metalle die Elektricität, doch weit schwächer als diese. Es ist leicht schmelzbar, ungefähr wie Antimon; durch sehr starke Hitze kann es beim Ausschluss der Luft verflüchtigt werden. In einem kleinen Kölbchen sublimirt sich das Tellur schon durch die Hitze der Löthrohrflamme, was beim Antimon nicht der Fall ist. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich, brennt mit bläulich-grüner Flamme, und stöfst einen dicken weifsen Rauch von tellurichter Säure aus, welcher nur schwach säuerlich riecht, aber einen Rettiggeruch hat, wenn das Tellur, wie dies sehr häufig der Fall ist, Selen enthält. In einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, setzt sich der Rauch mit graulich-weifser Farbe innerhalb der Glasröhre an, und ändert sich beim

starken Erhitzen vollständig in tellurichte Säure um, die zu klaren, durchsichtigen Tröpfchen schmilzt. Auf Kohle erhitzt, bildet sich auf derselben ein weifser Beschlag von tellurichter Säure, der eine röthlich-gelbe Kante hat, und der, wenn die Reductionsflamme auf ihn gerichtet wird, mit einem grünen (bei Gegenwart von Selen mit einem blaugrünen) Scheine verschwindet. Riecht dabei die Probe nach faulem Rettig, so war Selen im Tellur enthalten.. Das specif. Gewicht des Tellurs ist 6,2.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Tellur nicht auflöslich. In Salpetersäure löst es sich leicht auf; die Auflösung enthält tellurichte Säure, welche sich nach einiger Zeit im wasserfreien Zustande von selbst als eine körnige krystallinische Masse aus der Auflösung absetzt, so dass diese nur wenig davon aufgelöst enthält, und durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt wird. Hat man die Auflösung des Metalls durch Erwärmung unterstützt, so ist die abgesetzte tellurichte Säure noch deutlicher krystallinisch. Vermischt man die salpetersaure Auflösung des Tellurs, ehe sich die tellurichte Säure aus derselben abgesetzt hat, mit Wasser, so erhält man einen weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure. Auch in Königswasser löst sich das Tellur leicht auf; die Auflösung enthält aufser tellurichter Säure auch etwas Tellursäure. Die tellurichte Säure setzt sich aus der Auflösung nicht von selbst ab, wohl aber schlägt sie sich im wasserhaltigen Zustande nieder, wenn die Auflösung mit Wasser vermischt wird. Setzt man pulverförmiges Tellur zu concentrirter Schwefelsäure, so wird es gröfstentheils aufgelöst; die Auflösung hat eine schöne Purpurfarbe. Durch Verdünnung mit Wasser wird aus der Auflösung das Tellur metallisch niedergeschlagen. Erhitzt man die purpurfarbene Flüssigkeit, so entwickelt sich schweflichte Säure; die Auflösung entfärbt sich und enthält nun tellurichte Säure.

Chlorgas greift in der Kälte das metallische Tellur nicht an; bei gelindem Erhitzen bildet sich indessen bei überschüssigem Chlor weifses Tellurchlorid ($Te\,Gl^2$), bei überschüssigem Tellur schwarzes Tellurchlorür ($Te\,Gl$).

Wird fein gepulvertes Tellur mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat gekocht, so wird es aufgelöst; die Auflösung hat eine rothe Farbe. Sie enthält Tellurkalium und oxydirtes Tellur mit Kali verbunden. Wird die Auflösung indessen auch nur mit wenigem Wasser verdünnt, so wird aus ihr das Tellur metallisch ausgeschieden; sie wird farblos, und enthält

blofs Kalihydrat aufgelöst. In einer verdünnten Auflösung von Kalihydrat ist daher das Tellur nicht löslich. Schmelzt man Tellur mit den Hydraten oder Carbonaten der Alkalien und Kohle zusammen, so erhält man alkalische Tellurmetalle, welche sich im Wasser mit Purpurfarbe lösen. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Auflösung mit einer Haut von metallischem Tellur, und allmälig, doch langsam trübt sie sich bis auf den Boden. Lässt man atmosphärische Luft durch die Auflösung strömen, so geht diese Veränderung rasch von Statten, und es wird alles Tellur metallisch aus der Auflösung ausgeschieden. Gegen das Ende der Fällung nimmt die Auflösung eine grüne Farbe an.

Setzt man zu der Auflösung des Tellurkaliums Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich farbloses Tellurwasserstoffgas, ein Gas von unangenehmem Geruch, welches angezündet mit bläulicher Flamme brennt. Es löst sich im Wasser auf; die Auflösung ist blassroth und röthet Lackmuspapier, zersetzt sich aber, in Berührung mit der Luft, sehr bald, wird braunroth und lässt metallisches Tellur fallen. In den Auflösungen von vielen Metalloxydsalzen werden durch Tellurwasserstoff Fällungen von Tellurmetallen erzeugt.

Die Tellurmetalle verhalten sich zwar in mancher Hinsicht ähnlich den Selen- und den Schwefelmetallen; wenn man sie jedoch mit Salpetersäure digerirt, so scheint das Tellur nicht später als das mit ihm verbundene Metall oxydirt und aufgelöst zu werden. Dies gilt auch von den Tellurmetallen, welche in der Natur vorkommen. Aus der Auflösung in Salpetersäure krystallisirt die Verbindung des Metalloxyds mit tellurichter Säure oft leicht heraus. Röstet man die Tellurmetalle in einer Glasröhre durch die Flamme des Löthrohrs, so erhält man ein Sublimat von tellurichter Säure. Wenn sich hierbei ein Rettiggeruch zeigt, wie dies sehr häufig der Fall ist, so enthielt das Tellurmetall Selen.

Tellursuboxyd, $\dot{T}e$.

Es ist weder im reinen Zustande noch in seinen Verbindungen dargestellt worden, obgleich die Existenz eines solchen Oxyds wegen der leicht darstellbaren, ihm analogen Chlorverbindung, Te Cl, wahrscheinlich ist.

Diese entsteht, wenn metallisches Tellur bei stärkerer Hitze erwärmt wird, und ein schwacher Strom von Chlorgas darüber geleitet wird. Sie destillirt als eine flüchtige Flüssigkeit von

schwarzer Farbe ab, die, erkaltet, zu einer schwarzen, festen, nicht krystallinischen Masse erstarrt. Der Dampf dieser Verbindung ist purpurfarben. Sie raucht nicht an der Luft, wird aber an derselben feucht. Mit Wasser zersetzt, bildet sie eine grauschwarze Flüssigkeit, indem sich aufser tellurichter Säure auch fein zertheiltes metallisches Tellur abscheidet; die tellurichte Säure wird wohl zum Theil, das metallische Tellur gar nicht in der zugleich entstehenden Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Wird die Chlorverbindung mit Wasser behandelt, zu welchem eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure oder von verdünnter Schwefelsäure zur Auflösung des Tellurs hinzugefügt worden ist, so bleibt blofs fein zertheiltes schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück. Wird die Verbindung einem Strome von Chlorgas ausgesetzt, so verwandelt sie sich auf der Oberfläche in Tellurchlorid, Te Gl². Um aber eine vollständige Umwandlung in Tellurchlorid zu bewirken, muss dabei von Zeit zu Zeit das Chlorür erwärmt und geschmolzen werden.

Wird das Chlorür mit trockenem kohlensauren Natron zersetzt, so erhält man ein Gemenge von tellurichtsaurem Natron und metallischem Tellur.

Tellurichte Säure (Telluroxyd), $\dot{T}e$.

Im reinen Zustande ist die tellurichte Säure, von weifser Farbe; sie schmilzt bei anfangender Glühhitze zu einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit, welche heifs noch gelb, aber beim vollständigen Erkalten weifs und krystallinisch ist. Beim Zutritt der Luft ist sie in starker Glühhitze vollständig flüchtig; sie erfordert aber zur Verflüchtigung eine höhere Temperatur als das Metall und auch als die ihr in vieler Hinsicht ähnliche antimonichte Säure. Sie bildet dabei, wenigstens bei Versuchen im Kleinen, kein krystallinisches Sublimat. Durch Kohle wird die tellurichte Säure bei erhöhter Temperatur leicht zu Metall reducirt, doch schwer durch Wasserstoffgas, weil dazu eine Temperatur erfordert wird, bei welcher die tellurichte Säure schmilzt, und das entstandene Metall sich zu verflüchtigen anfängt.

Die tellurichte Säure im wasserfreien Zustande, wie sie sich aus der Auflösung des metallischen Tellurs in Salpetersäure von selbst absetzt, ist feinkörnig und krystallinisch. Es ist schon oben angeführt, dass sie nur in geringer Menge in Salpetersäure auflöslich ist, und nur in gröfserer Menge unmittelbar nach der

Auflösung des Tellurs in dieser Säure enthalten ist. Im wasserfreien Zustande ist die tellurichte Säure auch in anderen Säuren wenig löslich, so wie auch in Ammoniak und in den Auflösungen kohlensaurer Alkalien, wenigstens wenn sie nicht lange damit gekocht wird. In Auflösungen von Kali- und Natronhydrat ist sie hingegen löslich. In Wasser löst sie sich nur in sehr geringer Menge; die Auflösung röthet das Lackmuspapier nicht. Die Säure hat daher, wenigstens anfangs, keinen Geschmack, nach einiger Zeit zeigt sie aber einen unangenehmen Metallgeschmack. Legt man sie auf befeuchtetes Lackmuspapier, so wird dies erst nach längerer Zeit roth.

Die wasserhaltige tellurichte Säure erhält man, wenn man eine frisch bereitete salpetersaure Auflösung, oder Tellurchlorid mit Wasser behandelt, oder wenn man die wasserfreie tellurichte Säure mit einem gleichen Gewichte von kohlensaurem Kali, so lange als kohlensaures Gas entwickelt wird, zusammenschmelzt, das auf diese Weise gebildete tellurichtsaure Kali in Wasser auflöst und die Auflösung mit Salpetersäure vermischt, bis diese deutlich Lackmuspapier zu röthen anfängt. Dieses Hydrat ist weifs, leicht, erdig, nicht krystallinisch; es röthet befeuchtetes Lackmuspapier, ist im feuchten Zustande nicht unbedeutend im Wasser löslich und hat einen metallischen Geschmack. Die Lösung röthet ebenfalls Lackmuspapier; wird sie aber erhitzt, so scheidet sich wasserfreie tellurichte Säure in Körnern ab, und die Flüssigkeit röthet Lackmuspapier nicht mehr. Auch durch gelindes Trocknen der wasserhaltigen tellurichten Säure verliert diese Wasser und wird wasserfreie tellurichte Säure; dies geschieht oft schon auf dem Filtrum beim Auswaschen.

Die wasserhaltige tellurichte Säure löst sich in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und anderen Säuren leicht auf. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist im concentrirten Zustand gelb. Nur aus der salpetersauren Auflösung setzt sich nach einiger Zeit, oder durch's Erhitzen, wasserfreie tellurichte Säure ab; aus der Auflösung in anderen Säuren geschieht dies nicht.

Das der tellurichten Säure entsprechend zusammengesetzte Chlorid ($Te\,Gl^2$) ist weifs, flüchtig, krystallinisch, und leicht zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit schmelzbar. An der Luft raucht es nicht, zieht aber Feuchtigkeit an. Durch Wasser wird es zu einer milchartigen Flüssigkeit zersetzt, indem sich tellurichte Säure abscheidet, die in der entstandenen Menge von

Chlorwasserstoffsäure nicht aufgelöst werden kann. Durch Zusetzen von mehr Chlorwasserstoffsäure, oder von verdünnter Schwefelsäure entsteht aber eine klare Auflösung.

Wenn eine Auflösung der tellurichten Säure in Säuren, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, nicht zu viel freie Säure enthält, so bringt Wasser einen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure hervor, gerade so wie in der Auflösung der antimonichten Säure in Chlorwasserstoffsäure (S. 260.); freie Säure löst denselben wieder auf.

In der klaren Auflösung der wasserhaltigen tellurichten Säure in Chlorwasserstoffsäure bewirkt eine Auflösung von Kalihydrat, von Ammoniak, von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali oder von kohlensaurem Ammoniak einen starken weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure, der sich in einem Uebermaafse der Fällungsmittel vollständig wieder auflöst. Die mit kohlensaurem Kali im Uebermaafse behandelte Auflösung der tellurichten Säure wird durch längeres Stehen bisweilen grünlich, doch verschwindet die Farbe beim Erhitzen, kommt aber nach dem Erkalten wieder.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt sogleich einen weifsen Niederschlag, der sich nicht in Ammoniak auflöst. — Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt nur einen Niederschlag hervor, wenn Ammoniak hinzugefügt wird.

Eine Auflösung von phosphorsaurem Natron bringt selbst in der etwas sauren Auflösung der tellurichten Säure eine weifse Fällung hervor. — Eine Auflösung von Oxalsäure giebt aber darin keinen Niederschlag.

Auflösungen von Kaliumeisencyanür und von Kaliumeisencyanid bewirken keine Fällung in der Auflösung der tellurichten Säure.

Galläpfelaufguss erzeugt darin keine Fällung.

Schwefelammonium bringt in einer mit Alkali gesättigten Auflösung der tellurichten Säure einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur hervor, der in gröfserer Menge fast schwarz erscheint; er löst sich mit grofser Leichtigkeit in einem Uebermaafse des Fällungsmittels wieder auf.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in einer sauren Auflösung der tellurichten Säure sogleich einen braunen Niederschlag von Schwefeltellur, der hinsichtlich der Farbe Aehnlichkeit hat mit dem, der in Zinnoxydulauflösungen durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt wird. Das Schwefeltellur löst sich in

Ammoniak und in einer Auflösung von Kalihydrat auf. Durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft kann der Schwefel vom Tellur abgetrieben werden, so dass dieser im metallischen Zustande zurückbleibt. Im Anfange der Erhitzung verflüchtigt sich nur etwas Schwefeltellur.

Eie Auflösung von schweflichter Säure oder von einem schweflichtsauren Alkali bringt in der sauren Auflösung der tellurichten Säure einen schwarzen Niederschlag von metallischem Tellur hervor. Bei kleinen Mengen der tellurichten Säure zeigt sich dieser Niederschlag erst nach längerer Zeit oder durch's Erhitzen.

Zinnchlorür erzeugt sogleich eine schwarze Fällung.

Metallisches Zink schlägt das Tellur aus den Auflösungen der tellurichten Säure metallisch als eine schwarze, voluminöse Masse nieder.

Die Verbindungen der tellurichten Säure mit Basen lösen sich meistentheils in Chlorwasserstoffsäure, wenigstens, wenn dieselbe concentrirt ist, auf. Die Auflösungen sind gewöhnlich gelb und riechen beim Erhitzen nicht nach Chlor. Wenn nicht zu viel Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, so wird durch Verdünnung mit Wasser wasserhaltige tellurichte Säure gefällt. Aus diesen Auflösungen kann ferner die tellurichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schweflichte Säure gefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die mit der tellurichten Säure verbunden gewesene Substanz gefunden werden, wenn diese nicht auch durch Schwefelwasserstoffgas oder durch schweflichte Säure gefällt wird. — Die Verbindungen der tellurichten Säure mit Alkalien sind im Wasser löslich; die mit den übrigen Basen sind entweder darin unlöslich oder sehr schwerlöslich.

Die Salze der tellurichten Säure sind meistentheils schmelzbar, und erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; nur die sehr sauren Salze mit alkalischer Base bilden nach dem Schmelzen ein Glas. — Mit Kohle und Kali geglüht, geben die meisten eine Masse, aus welcher Wasser eine weinrothe Auflösung von Tellurkalium auszieht.

Durch das Löthrohr erkennt man die tellurichte Säure dadurch, dass sie in der inneren Flamme auf Kohle sehr leicht reducirt wird; das reducirte Metall verflüchtigt sich sehr leicht, indem es sich wieder oxydirt, und beschlägt dann die Kohle mit einem weifsen Rauch von tellurichter Säure. Wird derselbe

mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet er mit einem blaugrünen Scheine. In Borax und Phosphorsalz löst sich die tellurichte Säure zu einem klaren farblosen Glase auf, das auf Kohle grau und unklar von reducirtem, fein vertheiltem Metalle wird. Von Soda wird die tellurichte Säure auf Platindraht zu einem klaren farblosen Glase aufgelöst, das bei der Abkühlung weifs wird. Auf Kohle wird sie von der Soda reducirt; das Metall verflüchtigt sich, wobei die Kohle mit weifser tellurichter Säure beschlägt; der Beschlag hat oft eine rothe oder dunkelgelbe Kante. — Um die tellurichte Säure von der antimonichten Säure, mit welcher sie Aehnlichkeit hat, vor dem Löthrohre zu unterscheiden, muss man sie in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzen. Die tellurichte Säure sublimirt sich in dem oberen kälteren Theile der Röhre als ein weifser Rauch, der da, wo man ihn erhitzt, zu Tropfen schmilzt; doch ist dies nur dann gut zu sehen, wenn die Schicht des Sublimats nicht zu dünn gewesen ist. Die antimonichte Säure, wenn sie durchs Erhitzen des metallischen Antimons in einer offenen Glasröhre erzeugt worden ist, sublimirt sich zwar auch als ein weifser Rauch, doch kann dieser durchs Erhitzen von einer Stelle zur anderen getrieben werden, so dass die Stelle, wo die antimonichte Säure sich beim Sublimiren abgesetzt hatte, leer wird (S. 265). Die antimonichte Säure für sich in der offenen Glasröhre erhitzt, verflüchtigt sich nur theilweise, weil der gröfste Theil derselben zu der nicht flüchtigen Verbindung der antimonichten Säure mit der Antimonsäure oxydirt wird (S. 276). Beide Oxyde lassen sich auch noch dadurch unterscheiden, dass der vermittelst des Löthrohrs auf der Kohle bemerkte weifse Beschlag von antimonichter Säure im Reductionsfeuer mit einer bläulichen Färbung der Flamme verschwindet, während die tellurichte Säure der Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt. — Auch mit dem Wismuthoxyd kann die tellurichte Säure verwechselt werden. Wenn Wismuth oder das Oxyd desselben mit Soda auf Kohle erhitzt wird, erzeugt sich ein Beschlag auf der Kohle, der bisweilen einige Aehnlichkeit mit dem der tellurichten Säure haben kann (S. 147). Wenn man aber das Oxyd mit Soda auf Kohle reducirt hat, und das Metall in einer offenen Glasröhre erhitzt, so giebt es beinahe keinen Rauch, und es umgiebt sich mit einem geschmolzenen Oxyd von dunkelbrauner Farbe, das bei der Abkühlung blassgelblich wird, wobei das Glas stark angegriffen wird (Berzelius). — Auch mit Chlor-

blei hat die tellurichte Säure in ihrem Verhalten vor dem Löthrohre manche Aehnlichkeit. Doch wird dasselbe durch Soda auf Kohle leicht zu metallischem Blei reducirt, das sich durch den Hammer ausplatten lässt und nicht spröde ist (S. 140).

Die Auflösungen der tellurichten Säure können also durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas, und an dem braunen Niederschlage, der in ihnen durch Schwefelammonium entsteht, und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht auflöslich ist, sehr gut erkannt werden. Sie lassen sich in dieser Hinsicht nur mit den Auflösungen des Zinnoxyduls verwechseln. In den Zinnoxydulauflösungen entsteht zwar durch Schwefelammonium ebenfalls ein brauner Niederschlag, doch löst sich dieser in einem Ueberschusse des Fällungsmittels viel schwerer auf (S.242); auch unterscheiden sich noch die Auflösungen des Zinnoxyduls von denen der tellurichten Säure durch das Verhalten gegen Ammoniak und kohlensaure Alkalien, vorzüglich aber durch ihr Verhalten gegen eine Goldauflösung, in welcher die tellurichte Säure keine dem Cassischen Purpur ähnliche Verbindung bildet. — Ueberhaupt zeichnet sich die tellurichte Säure von den meisten Oxyden, in deren Auflösungen durch Schwefelammonium ein Niederschlag bewirkt wird, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auflöst, dadurch aus, dass sie flüchtig ist. Von der antimonichten Säure unterscheidet sie sich auf die Weise vor dem Löthrohre, wie es oben näher angegeben worden ist, und in ihren Auflösungen durch die verschiedene Farbe des durch Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Niederschlags, so wie durch ihr Verhalten gegen Zinnchlorür, durch welches die Auflösungen der antimonichten Säure und der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure nicht reducirt werden. Mit den Säuren des Arseniks ist die tellurichte Säure nicht zu verwechseln.

Tellursäure, $\dddot{Te}$.

Die Tellursäure kann in grofsen Krystallen erhalten werden; sie ist im Wasser in grofser Menge, aber langsam auflöslich. Von kochendem Wasser wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmuspapier; doch, wenn sie verdünnt ist, ziemlich schwer. Sie schmeckt nicht sauer, sondern unangenehm metallisch. In wässerigem Alkohol ist

die Tellursäure löslich, aber nicht in wasserfreiem, und eine gesättigte wässerige Lösung wird vom Alkohol gefällt. Die krystallisirte Säure verliert bei einer Temperatur, die etwas höher als der Kochpunkt des Wassers ist, einen Theil ihres Wassers. Sie sieht dann warm, schwach gelblich aus, wird aber beim Erkalten milchweifs, und löst sich sehr langsam, aber vollständig, besonders durchs Kochen, in Wasser auf. Wird die Säure noch stärker, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, so verliert sie den ganzen Wassergehalt, wird pomeranzengelb, und ist vollkommen unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in kochender Salpetersäure, und auch in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat, mit welchem sie sich verbindet, ohne sich darin aufzulösen, wenn die Kalilösung nicht sehr concentrirt ist. Bei einer noch mehr erhöhten Temperatur entwickelt die Tellursäure Sauerstoffgas und verwandelt sich in tellurichte Säure. Die Temperatur, bei welcher die Tellursäure die letzten Antheile von Wasser verliert, und die, bei welcher sie anfängt Sauerstoffgas auszuscheiden, liegen einander sehr nahe. Hat sich durchs Erhitzen in ihr tellurichte Säure gebildet, so kann diese durch Chlorwasserstoffsäure von der nicht zersetzten Tellursäure getrennt werden (Berzelius).

Die Auflösung der Tellursäure in Wasser wird nicht durch Säuren gefällt. Zinnchlorür erzeugt aber in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Säure zwar nicht sogleich, aber nach einiger Zeit eine schwarze Färbung.

Von den Salzen, welche die Tellursäure mit Basen bildet, sind die alkalischen in Wasser löslich, jedoch schwerlöslich in alkalischen Auflösungen. Sie haben einen metallischen Geschmack. In der wässerigen Lösung wird durch mehr hinzugesetztes Wasser keine Fällung bewirkt. Die meisten Säuren, selbst Essigsäure, entziehen diesen Salzen die Base. Werden sie bis zu einer Temperatur erhitzt, die noch nicht bis zum Glühen reicht, so werden sie oft ganz unlöslich in Wasser. — Die Verbindungen der Tellursäure mit Erden und Metalloxyden sind meistentheils unlöslich.

Werden die tellursauren Salze bis zum Glühen erhitzt, so schmelzen sie, werden dabei gelb oder braun, und verwandeln sich unter Sauerstoffgasentwicklung in tellurichtsaure Salze.

Die tellursauren Salze können in der Kälte in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, ohne sich zu zersetzen. Diese

27*

Auflösung, welche nicht, wie die der tellurichtsauren Salze, eine gelbe Farbe hat, lässt sich mit Wasser verdünnen, ohne dass sie milchicht wird, wenn auch wenig überschüssige Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist. Kocht man indessen die Auflösung, so entweicht Chlor, und dann kann Wasser einen weifsen Niederschlag von wasserhaltiger tellurichter Säure hervorbringen, wenn nicht zu viel überschüssige Chlorwasserstoffsäure diesen verhindert.

Werden die Auflösungen der tellursauren Salze in Wasser mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und mit einer Auflösung von schweflichter Säure oder von einem schweflichtsauren Alkali vermischt, so scheidet sich beim Erwärmen metallisches Tellur als ein schwarzer Niederschlag aus. Dasselbe geschieht mit einer Auflösung der im Wasser nicht auflöslichen tellursauren Salze in Chlorwasserstoffsäure.

Werden die Auflösungen der neutralen tellursauren Salze mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, so entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag von tellursaurer Baryterde, der nach einiger Zeit körnig und schwer wird, und in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure löslich ist.

Wird durch eine sehr verdünnte Auflösung der Tellursäure ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so verändert sich die Flüssigkeit anfänglich nicht. Lässt man sie aber in einer verschlossenen Flasche an einer warmen Stelle stehen, so wird sie nach einer Weile klar braun, und zuletzt überkleidet sich die innere Wand der Flasche mit einer metallisch-glänzenden Rinde von Tellursulphid. Die Flüssigkeit ist dann klar und farblos geworden.

Die tellursauren Salze geben meistentheils, wenn sie mit Kohle und einem feuerbeständigen Alkali geglüht worden, eine weinrothe Auflösung von einem alkalischen Tellurmetall.

Vor dem Löthrohr auf Kohle werden viele tellursauren Salze, meistens unter schwacher Verpuffung, zu Tellurmetallen reducirt. Man erkennt vor dem Löthrohr die Tellursäure in den tellursauren Salzen, wie die tellurichte Säure in den tellurichtsauren Salzen, in welche erstere durchs Glühen verwandelt werden (S. 416).

Die Tellursäure unterscheidet sich also in ihren Salzen von der tellurichten Säure durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen, wobei Chlor entwickelt wird, und da-

durch, dass ihre Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure nicht gelb, sondern farblos sind, und nicht durch Wasser gefällt werden, wenn auch wenig freie Chlorwasserstoffsäure darin vorhanden ist.

L. Selen, Se.

Das Selen ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest und spröde. Es ist glasig und von muschligem Bruche, wenn es nach dem Schmelzen schnell abgekühlt wird, aber körnig und von unebenem Bruche nach langsamer Erkaltung. Es hat in geschmolzenen Massen Metallglanz; die Farbe ist dann schwarz oder dunkelgrau. Dünne Fäden des Selens haben eine rubinrothe Farbe und sind durchscheinend. Das feingeriebene Pulver des Selens erscheint dunkelroth. Auf unglasirtem Porcellan giebt das Selen einen rothen Strich, doch das körnige einen minder rothen, als das glasige. Wenn man das Selen aus einer Auflösung von selenichter Säure durch schweflichte Säure, durch Zink, oder durch andere Mittel als Pulver abgeschieden hat, so ist es zinnoberroth und voluminös; durch Kochen wird es schwarz und backt zusammen. — Das specifische Gewicht des glasigen, so wie des pulverförmigen rothen Selens ist 4,282, das des körnigen 4,80 (Schaffgotsch).

Erhitzt man das Selen, so wird es zuerst weich, dann zähe, und kann wie Siegellack zu dünnen Fäden ausgezogen werden; darauf schmilzt es. Wenn man es noch stärker und so viel wie möglich beim Ausschluss der Luft erhitzt, so kocht es und verflüchtigt sich; das Gas hat eine gelbe Farbe, die weniger dunkel als die des Schwefelgases ist. Beim Zutritt der Luft wird es Furch brennende Körper angezündet und brennt mit blauer dlamme. Beim Erhitzen des Selens verbreitet sich, selbst wenn die Menge desselben nur ganz gering ist, ein sehr charakteristischer Geruch nach verfaultem Rettig. An diesem Geruch kann das Selen leicht erkannt werden. Erhitzt man es beim Zutritt der Luft nicht bis zum Rothglühen, so bildet es blofs einen rothen Rauch, der aus pulverförmigem Selen besteht; der Rettiggeruch entwickelt sich erst bei einer stärkeren Hitze.

Das Selen leitet die Elektricität nicht, und wird durch Reiben elektrisch, wenn seine Oberfläche rein ist.

Durch Salpetersäure und durch Königswasser wird das Selen zwar etwas schwer, aber doch weit leichter als Schwefel, oxydirt und aufgelöst; in beiden Fällen bildet sich nur selenichte Säure und nicht Selensäure. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es nicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich; die Auflösung hat eine schöne grüne Farbe; durch Wasser wird es aus derselben mit rother Farbe gefällt. Leitet man Chlorgas über erhitztes Selen, so erhält man entweder flüssiges Selenchlorür, oder, bei einer gröfseren Menge von Chlorgas, festes Selenchlorid. Bedeckt man gepulvertes Selen mit Wasser, so dass dasselbe eine Schicht von einigen Linien über dem Selenpulver bildet, und leitet in dieses Gemenge Chlorgas, so bildet sich erst flüssiges braunes Selenchlorür, und dann weifses festes Selenchlorid, ehe es sich im Wasser auflöst. Hat sich flüssiges Selenchlorür gebildet, das sich längere Zeit unter der Schicht von Wasser erhalten kann, wenn dieselbe ruhig über ihm steht, und bewegt man das Glas, so dass das Chlorür sich mit dem Wasser mengt, so wird letzteres durch fein zertheiltes Selen roth, denn das Chlorür löst sich nur unter Abscheidung eines Theils des Selens im Wasser auf. Dieses fein zertheilte Selen wird indessen sehr bald durch Chlorgas im Wasser aufgelöst. Wenn das Selen sich vollständig durch Hülfe von Chlorgas in wenigem Wasser aufgelöst hat, und wenn man noch ferner durch die darauf mit vielem Wasser verdünnte Auflösung Chlorgas durchleitet, so verwandelt sich das Selen vollständig in Selensäure, während gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. — Wird Selen mit feuerbeständigem salpetersauren Alkali geschmolzen, so bildet sich selensaures Alkali.

In einer Auflösung von Kalihydrat löst sich das Selen beim Erhitzen auf, jedoch schwerer als Schwefel. Die Auflösung ist von stark dunkelbrauner Farbe, so dass sie fast undurchsichtig erscheint. Wenn Selen mit Kalihydrat oder mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen wird, so erhält man eine dunkelbraune Masse, die mit Wasser dunkelbraune Auflösungen bildet. Die geschmolzenen Massen und die Auflösungen enthalten selenichtsaures Kali und Selenkalium. — Wenn man Selen mit Metallen zusammenschmelzt, erhält man Selenmetalle, welche sehr viele Aehnlichkeit mit den Schwefelmetallen, auch in ihrem Verhalten gegen die Reagentien, zeigen und sehr häufig Metallglanz haben. Sie sind aber lange nicht so genau wie die Schwefelmetalle untersucht worden. Sie werden durch Salpetersäure

und Königswasser wie die Schwefelmetalle zersetzt. Auch wird das Selenquecksilber, wie das Schwefelquecksilber, von Salpetersäure nicht angegriffen. Vor dem Löthrohr auf Kohle in der äufseren Flamme erhitzt, geben die Selenmetalle einen Geruch nach verfaultem Rettig. Die Kohle wird gewöhnlich in nicht zu grofser Entfernung von der Probe mit einem stahlgrauen, metallisch schwach glänzenden Anflug von Selen beschlagen. Dieser lässt sich mit der Oxydationsflamme ziemlich leicht von einer Stelle zur andern treiben; bei Berührung mit der Reductionsflamme giebt er einen blauen Schein. Werden die Selenmetalle in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so ist es oft leicht, bei einer gewissen Neigung der Röhre einen Theil des Selens als solches mit rother Farbe zu sublimiren, während die übrigen Stoffe oxydirt werden. Sehr häufig bildet sich dann auch selenichte Säure, die sich als ein krystallinisches Netz in dem kälteren Theil der Röhre absetzt. Befindet sich neben dem Selenmetall ein Schwefelmetall, so wird auf diese Weise das Selen oft allein sublimirt, während der Schwefel als schweflichte Säure entweicht. Schwefelarsenik wird manchmal ähnlich wie Selen sublimirt; bei der Behandlung mit Soda und Kohle entwickelt dies aber einen Geruch nach Arsenik und nicht nach Selen. — Schmelzt man ein Selenmetall mit Soda auf Kohle zusammen, so kann leicht durch Silberblech die Gegenwart des Selens dadurch gefunden werden, wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser auf die Weise behandelt, wie es weiter unten bei den selenichtsauren Salzen gezeigt werden wird.

Werden die Verbindungen des Selens mit den alkalischen Metallen, sowohl wenn diese auf trockenem als wenn sie auf nassem Wege erzeugt worden sind, mit einer Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, behandelt, so entwickelt sich Selenwasserstoffgas als eine farblose Gasart, die, mit atmosphärischer Luft gemengt, einen dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch hat, aber im concentrirten Zustande in hohem Grade giftig und sehr gefährlich einzuathmen ist. Auch die Verbindungen des Selens mit einigen anderen Metallen, namentlich mit Eisen, geben, mit Säuren behandelt, diese Gasart. — Das Selenwasserstoffgas ist im Wasser auflöslich; die Auflösung ist zwar farblos, färbt sich aber durch den Einfluss des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft bald roth von abgeschiedenem rothen pulverförmigen Selen. Sie bringt in den Auflösungen der meisten neutralen Metalloxydulsalze, selbst in denen des Zinns und Eisens, Fällungen

von Selenmetallen hervor, von denen die meisten schwarz oder dunkelbraun sind, und metallischen Glanz annehmen, wenn man sie mit einem harten Körper reibt. Nur die Niederschläge in den Auflösungen der Zink-, Mangan- und Cersalze sind fleischroth (Berzelius).

Selenichte Säure, $\dot{\dot{S}}e$.

Sie bildet in ihrem wasserhaltigen Zustande Krystalle, die einige Aehnlichkeit mit denen des salpetersauren Kali's haben. Sie sublimirt sich bei einer Temperatur, die einige Grade unter dem Kochpunkte der Schwefelsäure liegt, unzersetzt als krystallinische wasserfreie Säure, ohne vorher eigentlich zu schmelzen. Das Gas der selenichten Säure hat eine schwach gelblich-grüne Farbe, riecht sauer, aber nicht nach faulem Rettig. Die sublimirte wasserfreie Säure zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an.

Die selenichte Säure ist sehr leicht im Wasser auflöslich; im kochenden sogar in allen Verhältnissen. Beim Erkalten der concentrirten heifsen Auflösung schiefst sie in Krystallen an. Auch in Alkohol löst sie sich auf. — Sie gehört, schon wegen ihrer geringen Flüchtigkeit zu den stärkeren Säuren. Sie ist in der Auflösung des Selens in Salpetersäure und Königswasser enthalten.

Das der selenichten Säure entsprechende Chlorid, welches sich bildet, wenn Selen oder Selenmetalle mit einem Ueberschuss von Chlorgas bei Erwärmung behandelt werden, ist eine weifse, feste Masse. Es verflüchtigt sich durchs Erhitzen, und kann zu einem krystallinischen Anflug sublimirt werden. Das Gas des Chlorids besitzt, wie das der selenichten Säure, eine schwach gelblich-grüne Farbe. Das Chlorid löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser auf; die Auflösung enthält selenichte Säure und Chlorwasserstoffsäure.

Von den selenichtsauren Salzen sind die, welche ein Alkali zur Basis haben, alle im Wasser auflöslich. Die Auflösungen der neutralen alkalischen selenichtsauren Salze reagiren alkalisch und haben auch einen alkalischen Geschmack. Neutrale selenichtsaure Verbindungen, deren Auflösungen das Lackmuspapier nicht verändern, giebt es nicht. Die Verbindungen der selenichten Säure mit den Erden und Metalloxyden sind theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich in Wasser; von freien Säuren werden sie jedoch aufgelöst; manche derselben sind indessen sehr schwer

oder fast unlöslich darin, wie z. B. das selenichtsaure Bleioxyd und das selenichtsaure Silberoxyd in Salpetersäure. — Die sauren selenichtsauren Salze scheinen alle in Wasser leichtlöslich zu sein.

Die auflöslichen neutralen selenichtsauren Salze werden durch Auflösungen von Baryterdesalzen gefällt; der Niederschlag der selenichtsauren Baryterde löst sich aber in freien Säuren auf.

Die Auflösungen der selenichtsauren Salze in Wasser oder in Säuren, so wie die Auflösung der selenichten Säure selbst, werden durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht verändert, und kein Chlorgas aus ihnen entwickelt. Leitet man durch eine verdünnte Auflösung von selenichter Säure Chlorgas, so wird dieselbe unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Selensäure verwandelt, die beide in einer verdünnten Auflösung in der Kälte neben einander bestehen können.

Schwefelwasserstoffwasser oder ein Strom von Schwefelwasserstoffgas bewirkt in der verdünnten selenichten Säure — so wie auch in den durch Chlorwasserstoffsäure oder durch eine andere Säure sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze, wenn diese kein Metalloxyd enthalten, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, — einen citronengelben Niederschlag von Schwefelselen, welcher durch Erhitzung der Flüssigkeit dunkelgelb oder beinahe zinnoberroth wird. Auch durchs Trocknen erhält er diese Farbe.

Wird zu der Auflösung eines neutralen oder alkalischen selenichtsauren Salzes Schwefelammonium gesetzt, so entsteht ebenfalls ein rother oder rothbrauner Niederschlag von Schwefelselen, welcher oft dem durch schweflichte Säure gefällten Selen sehr ähnlich aussieht, aber in einem Ueberschuss des Fällungsmittels sehr leicht auflöslich ist. Aus der Auflösung wird durch Chlorwasserstoffsäure oder durch andere verdünnte Säuren Schwefelselen mit röthlichgelber Farbe gefällt. — In reinem Ammoniak ist das Schwefelselen nicht löslich.

In der Auflösung der selenichten Säure in Wasser, so wie in der Auflösung eines selenichtsauren Salzes in Wasser oder in einer Säure, wird beim Zusatz einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser die selenichte Säure zu Selen reducirt, welches nach einiger Zeit die Flüssigkeit trübt, dieselbe erst gelblich färbt und sich dann als zinnoberrothes Pulver ausscheidet, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und dieselbe

ganz trübe roth färbt; später setzen sich rothe Flocken ab. Bisweilen erfolgt die rothe Trübung bei sehr kleinen Mengen von selenichter Säure in der Kälte spät und langsam, aber schneller, wenn das Ganze etwas erwärmt wird. Wird die Flüssigkeit anhaltend gekocht, so vereinigen sich die Theilchen des reducirten Selens, werden schwarz, und nehmen nun ein sehr kleines Volumen ein. — Auf dieselbe Weise und noch besser geschieht die Reduction der selenichten Säure, wenn man zu ihr, oder zu der Auflösung der selenichtsauren Salze, nach und nach die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes setzt; doch muss man dann die Auflösung der selenichtsauren Salze, wenn sie neutral ist, vorher durch eine Säure sauer machen. — Oft lassen sich kleine Quantitäten von aufgelöster selenichter Säure sehr schwer und langsam durch schweflichte Säure zu Selen reduciren. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung viel Salpetersäure enthalten ist. Man muss dann zu der Flüssigkeit nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzufügen, kochen, darauf die Auflösung eines schweflichtsauren Salzes hinzusetzen und wieder erhitzen, worauf alsdann das Selen, manchmal indessen erst nach längerem Stehen, sich niederschlägt.

Durch metallisches Zink wird das Selen aus der Auflösung der selenichten Säure gefällt; doch geschieht die Fällung nicht vollständig, weil sich sogleich ein saures selenichtsaures Zinkoxyd bildet; es bekleidet sich zuerst das Zink mit einer kupferfarbenen Schicht, und später scheidet sich das gefällte Selen in rothen, braunen und schwärzlichen Flocken ab. Enthält die selenichte Säure Schwefelsäure, so fällt das Selen sehr langsam, und enthält etwas Schwefel. Auch bei Gegenwart von Arsenik erfolgt die Ausscheidung des Selens langsam.

Auch metallisches Eisen kann rothes Selen aus der Auflösung der selenichten Säure fällen.

Zinnchlorür fällt sogleich rothes Selen aus einer Auflösung der selenichten Säure. Auch aus einer sehr verdünnten Auflösung dieser Säure kann durch Zinnchlorür das Selen mit rother Farbe ausgeschieden werden.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul reducirt das Selen aus der selenichten Säure nicht.

In den in Wasser unlöslichen selenichtsauren Salzen erkennt man die selenichte Säure, wenn man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, durch das Verhalten dieser sauren Auflösung gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen schweflichte Säure.

Enthalten die selenichtsauren Salze Metalloxyde, die durch diese beiden Reagentien ebenfalls gefällt werden, so müssen dieselben durch Behandlung mit Schwefelammonium oder durch andere Mittel von der selenichten Säure getrennt werden. — Lösen sich die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, so muss man sie in Salpetersäure aufzulösen suchen.

Wenn die selenichtsauren Salze in fester Form mit Chlorammonium gemengt werden, und man das Gemenge beim Ausschluss der Luft erhitzt, so erhält man sublimirtes Selen.

Werden die selenichtsauren Salze gelinde geglüht, und enthalten sie auch nur Spuren von organischen Stoffen, so wird eine geringe Menge der selenichten Säure des Salzes zu Selen reducirt, und sind die Salze auflöslich, so lösen sie sich dann mit schwach röthlicher Farbe auf. Wird ein selenichtsaures Salz, dessen Base ein feuerbeständiges Alkali ist, mit Kohlenpulver gemengt und geglüht, so bildet sich ein alkalisches Selenmetall, das sich in Wasser mit dunkelrother Farbe auflöst. Glüht man ein selenichtsaures Salz, dessen Base eine alkalische Erde ist, mit Kohlenpulver, so bekommt man Selenmetalle, die zum Theil unlöslich in Wasser sind, wie z. B. Selencalcium. Auch durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas werden die Verbindungen der selenichten Säure mit den Alkalien und den alkalischen Erden in Selenmetalle verwandelt.

Vor dem L ö t h r o h r e auf Kohle entwickeln die selenichtsauren Salze in der inneren Flamme einen Theil des Selens, und zeigen daher einen azurblauen Schein und einen Geruch nach faulem Rettig, wodurch sie leicht erkannt werden können. Auch mit Phosphorsalz in der inneren Flamme auf Kohle behandelt, entwickeln sie einen starken Rettiggeruch. — Setzt man zu einer klaren Perle, die man auf Kohle aus Kieselsäure und Soda geblasen hat, ein wenig von einem selenichtsauren Salze, und erhitzt das Ganze in der inneren Flamme, so wird die Perle braunroth. Durch anhaltendes Blasen aber wird diese Farbe wieder zerstört. — Schmelzt man etwas von einem selenichtsauren Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Flamme, schneidet dann den Theil der Kohle, wo die Schmelzung geschehen ist, aus, legt ihn auf ein Silberblech, und benetzt ihn mit einem Tropfen Wasser, so wird das Silber an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse in Berührung gewesen ist, schwarz oder dunkelbraun.

Durch die charakteristische rothe, vermittelst schweflichter Säure bewirkte Fällung der selenichten Säure als Selen aus den sauer gemachten Auflösungen der selenichtsauren Salze können also dieselben leicht erkannt und von anderen Salzen unterschieden werden. Da sich ferner das Selen in seinem reinen Zustande selbst sehr ausgezeichnet verhält, so ist das reducirte Selen noch ferner leicht zu prüfen. — Auch durch den charakteristischen Rettiggeruch, den die selenichtsauren Salze entwickeln, wenn sie mit dem Löthrohr behandelt werden, ist das Selen leicht in ihnen zu finden.

Selensäure, $\dddot{S}e$.

Die Selensäure im wasserhaltigen Zustande ist eine farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, die bis zu 280° C. erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Erhitzt man sie stärker, so wird sie in Sauerstoff und in selenichte Säure zersetzt. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Mit Wasser vermischt, erhitzt sie sich im concentrirten Zustande wie Schwefelsäure mit demselben. Wie diese ist sie stark sauer und ätzend (Mitscherlich).

Kocht man wasserhaltige Selensäure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie zerlegt; es bildet sich selenichte Säure, während Chlorgas entweicht, welches man deutlich an dem Geruch und auch daran erkennen kann, dass ein befeuchtetes Lackmuspapier gebleicht wird, wenn man es über die Flüssigkeit bringt. Eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Selensäure, oder eines selensauren Salzes mit Chlorwassserstoffsäure, löst daher, wie Königswasser, Platin auf, weshalb es nicht in Platingefäfsen behandelt werden darf.

Die Auflösung der Selensäure im Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und zersetzt. Hat man aber die Auflösung vorher mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so dass sich selenichte Säure gebildet hat, so wird in der Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas ein gelber Niederschlag bewirkt.

Die Selensäure wird durch Schwefelammonium nicht gefällt und nicht in Schwefelselen verwandelt, auch wenn die Säure mit Ammoniak oder einer anderen Base gesättigt worden ist. Wird die Auflösung nach dem Zusatz des Schwefelammoniums durch eine verdünnte Säure zersetzt, so wird kein Schwefelselen gefällt.

Auch durch schweflichte Säure wird die Auflösung der Selensäure nicht zersetzt. Nur erst wenn durchs Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure verwandelt worden ist, wird durch schweflichte Säure das Selen abgeschieden.

Die wasserhaltige Selensäure löst, wie die meisten wasserhaltigen Säuren, Zink und Eisen, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf. Sie hat aber auch die Eigenschaft, Kupfer und selbst Gold aufzulösen, indem sie dadurch theilweise in selenichte Säure verwandelt wird. Platin löst sich jedoch nicht darin auf.

Mit den Basen bildet die Selensäure Salze, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen haben. Die sauren und neutralen selensauren Salze sind in Wasser auflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Selensäure mit Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd, welche in Wassser theils sehr schwerlöslich, theils ganz unlöslich sind, und wie die entsprechenden schwefelsauren Salze auch durch eine freie Säure in der Kälte nicht aufgelöst werden. Man kann daher die Gegenwart der Selensäure in ihrer Auflösung in Wasser, oder in den Auflösungen ihrer Salze, auf ähnliche Weise, wie die der Schwefelsäure, durch die Auflösung eines Baryterdesalzes finden; nur muss man, um sich von der Unlöslichkeit des entstandenen Niederschlags von selensaurer Baryterde in freien Säuren zu überzeugen, nicht Chlorwasserstoffsäure, besonders nicht heifs oder kochend anwenden, weil diese in der Wärme zersetzend auf die Selensäure einwirkt. Bei Anwendung von Salpetersäure findet aber keine Zersetzung Statt.

Die Auflösungen der selensauren Salze entwickeln, wenn sie anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht werden, wie die Selensäure selbst, Chlorgas, und die Selensäure in ihnen verwandelt sich in selenichte Säure.

Die Auflösungen der selensauren Salze werden durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt, wenn sie nicht mit einem Metalloxyde verbunden sind, welches dabei als Schwefelmetall gefällt werden kann. Hat man indessen die Auflösung des Salzes vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, so wird sie dann durch Schwefelwasserstoffgas so zersetzt, wie eine Auflösung der selenichten Säure.

Die selensauren Salze werden in ihren Auflösungen durch eine Auflösung von **schweflichter Säure** in Wasser nicht zersetzt; doch geschieht dies, wenn man sie vorher lange und anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure kocht.

In den in Wasser und in Säuren unlöslichen oder wenigstens sehr schwer löslichen sauren Salzen, wie in der selensauren Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem selensauren Bleioxyd findet man die Gegenwart der Selensäure, wenn man sie mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kocht. Man übersättigt darauf die von dem ungelösten Rückstande abfiltrirte und verdünnte Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fügt eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde hinzu, wodurch ein weifser Niederschlag von selensaurer Baryterde entsteht. Leichter ist es aber in den unlöslichen selensauren Salzen durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure in selenichte Säure zu verwandeln, und sich dann von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen. Die gänzliche Umwandlung der Selensäure in selenichte Säure in den unlöslichen selensauren Salzen, namentlich in der selensauren Baryterde, durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure geschieht indessen langsam und schwierig. Da die selenichtsauren Salze fast alle in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn sich die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat. Ist jedoch die Selensäure mit Bleioxyd verbunden gewesen, so erfolgt, wegen Bildung von Chlorblei, keine vollständige Auflösung.

Wird zu einer Auflösung von **Indigo** in Schwefelsäure, die mit so viel Wasser verdünnt worden ist, dass sie zwar deutlich, aber schwach bläulich erscheint, ein selensaures Salz, ein lösliches oder selbst ein unlösliches, wie z. B. selensaure Baryterde, gesetzt, und man fügt dann noch Schwefelsäure hinzu, und erwärmt das Ganze, so wird dadurch die Auflösung ganz entfärbt. Diese Entfärbung erfolgt auch, wenn statt des Zusatzes von Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure angewandt wird, weil dann Chlor frei wird, das die Indigoauflösung entfärbt.

Wenn die selensauren Salze in fester Form mit Chlorammonium gemengt und in einer kleinen Retorte erhitzt werden, geben sie sublimirtes Selen. Erhitzt man die Verbindungen der Selensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so werden sie in Selenmetalle verwandelt, und zwar leichter, als die analogen schwefelsauren Salze durch Wasserstoffgas zersetzt werden. Auch beim Er-

hitzen mit Kohlenpulver bilden diese selensauren Salze Selenmetalle.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die selensauren Salze in allen Stücken wie die selenichtsauren Salze.

Die Selensäure kann also sowohl im ungebundenen Zustande, als auch in den Auflösungen der selensauren Salze, durch ihr Verhalten gegen die Auflösung eines Baryterdesalzes besonders leicht erkannt werden, da keine andere Säure (aufser Schwefelsäure, von welcher weiter unten die Rede sein wird) ein in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliches Baryterdesalz bildet. Da man ferner durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure sowohl im freien Zustande, als auch in ihren Salzen in selenichte Säure verwandeln kann, so kann man die Reagentien, durch welche man letztere Säure entdecken kann, ebenfalls zur Auffindung der Selensäure anwenden.

LI. Schwefel, S.

Der Schwefel ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, von muschlichem Bruch, hat eine gelbe Farbe und ist durchscheinend, beinahe durchsichtig, wenn man ihn künstlich aus einigen Auflösungsmitteln hat krystallisiren lassen, oder wenn er krystallisirt in der Natur vorkommt; der geschmolzene Schwefel ist zwar nach dem Erkalten durchscheinend, wird aber bald ganz undurchsichtig. Der Schwefel, welcher pulverförmig aus Auflösungen gefällt worden ist, die freies Schwefelwasserstoff enthalten, hat eine weifsliche oder grauweifsliche Farbe; dies ist z. B. der Fall bei dem, der sich aus Schwefelwasserstoffwasser durch den Zutritt der Luft absetzt, und der vermittelst Säuren aus Auflösungen von alkalischen Schwefelmetallen niedergeschlagen worden ist. Der pulverförmige Schwefel hat hingegen die dem Schwefel eigenthümliche gelbe Farbe, wenn er aus Auflösungen gefällt worden, die kein freies Schwefelwasserstoff enthalten, wie z. B. der aus Auflösungen unterschweflichtsaurer Salze vermittelst Säuren abgeschiedene Schwefel. — Der Schwe-

fel ist spröde, er brennt an der Luft, wenn er angezündet wird, mit blauer Flamme, unter Verbreitung des Geruchs von schweflichter Säure, die sich allein bildet; selbst beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas erzeugt sich nur schweflichte Säure, nicht Schwefelsäure. Das specifische Gewicht des Schwefels ist 2,06 bis 2,07 bei dem gediegenen und aus Auflösungen krystallisirten Schwefel, 1,98 bei dem geschmolzenen Schwefel.

Der Schwefel leitet nicht die Elektricität, und schlecht die Wärme, schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur, als die des kochenden Wassers, und ist dann vollkommen flüssig und hellbraun, erhitzt man ihn stärker, so wird er dickflüssig, braunroth und zähe, aber wiederum dünnflüssig, klar und hellbraun, wenn man die Temperatur vermindert. Uebergiefst man den dickflüssigen Schwefel mit Wasser, so erhält man eine braune, zähe Masse, die erst nach längerer Zeit fest, spröde und gelb wird. Erhitzt man den dickflüssigen Schwefel noch stärker, und zwar so viel wie möglich beim Ausschlusse der Luft, so kocht er und verwandelt sich in ein pomeranzengelbes Gas, dessen Farbe den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure ähnlich ist. An der Luft brennt dieses Gas, wenn es angezündet wird, eben so wie Schwefel, mit blauer Flamme und unter Verbreitung eines Geruchs nach schweflichter Säure. An diesem Geruch kann der Schwefel selbst in sehr kleinen Quantitäten sehr leicht erkannt werden, wenn er auch so verunreinigt ist, dass er durch seine äufseren Eigenschaften weniger leicht zu erkennen wäre. — Verflüchtigt man Schwefel in einer Retorte, so condensirt sich der Schwefeldampf im Halse der Retorte zu braunen, zähen Tropfen, die in dem Maafse, dass sie erkalten, flüssiger werden, bis sie erstarren. Kann hingegen der Dampf des Schwefels in einem grofsen Gefäfse schnell erkalten, so fällt er als ein gelbes Pulver nieder.

Wird Schwefel mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke längere Zeit digerirt oder gekocht, so schmilzt er zu Kugeln, wird unvollkommen von der Säure benetzt, und löst sich endlich auf, indem er in Schwefelsäure verwandelt wird. Die vollständige Auflösung desselben geschieht aber aufserordentlich schwer, und erfordert eine häufige Erneuerung der Salpetersäure; durch rauchende starke Salpetersäure aber wird der Schwefel weit schneller vollständig aufgelöst. Er muss jedoch dann im gepulverten Zustande mit der rauchenden Salpetersäure übergossen, und längere Zeit an einem mäfsig erwärmten Orte stehen

gelassen werden, ehe man das Ganze kocht. — Von Chlorwasserstoffsäure wird der Schwefel nicht angegriffen. Königswasser hingegen löst ihn leichter als Salpetersäure allein auf, aber unter denselben Erscheinungen wie diese. Im gepulverten Zustande, und wenn er längere Zeit bei gelinder Wärme mit dem Königswasser in Berührung gewesen ist, löst er sich in gröfserer Menge auf, als wenn er sogleich damit gekocht wird, weil er sich dann zu Kugeln zusammenballt, die schwieriger und langsamer angegriffen werden. Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali verhält sich auf eine ähnliche Weise gegen Schwefel wie Königswasser. Leitet man Chlorgas über gepulverten Schwefel, so verwandelt er sich in flüssigen Chlorschwefel von gelber und gelbbrauner Farbe, der in allen Verhältnissen Schwefel aufgelöst enthalten kann. Wird Schwefel mit feuerbeständigem salpetersauren Alkali geschmolzen, so oxydirt er sich mit einer glänzenden Feuererscheinung, welche das Auge kaum zu ertragen im Stande ist, zu Schwefelsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet.

Von einer Auflösung von Kalihydrat wird der Schwefel leicht, besonders beim Kochen aufgelöst. Die Auflösung hat eine braungelbe Farbe, wenn sie heifs ist, und sieht nach dem Erkalten gelb aus. Sie enthält, wenn hinreichend Schwefel bei der Auflösung vorhanden gewesen war, höchstes Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Auch eine Auflösung von kohlensaurem Kali löst den Schwefel beim Kochen unter denselben Erscheinungen auf, jedoch weit schwerer als die Auflösung des Kalihydrats. Ammoniak löst nichts vom Schwefel auf, wenn er rein ist. Enthält er jedoch selbst nur unbedeutende Spuren von Arsenik und man digerirt ihn im gepulverten Zustande in der Kälte mit Ammoniak, so wird von demselben Schwefelarsenik aufgelöst. Uebersättigt man die ammoniakalische Auflösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so wird das aufgelöste Schwefelarsenik gefällt.

Schmelzt man Schwefel im Ueberschuss mit Kalihydrat bei gelinder Hitze, so enthält die geschmolzene Masse ebenfalls höchstes Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Letzteres scheidet sich zum Theil auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse aus. Erhitzt man Schwefel im Ueberschuss mit kohlensaurem Kali bei der Temperatur des schmelzenden Schwefels, so erhält man eine Masse, die aus dem höchsten Schwefelkalium und unterschweflichtsaurem Kali besteht; erhitzt man aber bis zum

Glühen, so enthält sie höchstes Schwefelkalium und schwefelsaures Kali. Diese Masse sieht heifs dunkelschwarzbraun aus; erkaltet rothbraun. Durch Liegen an der Luft wird sie allmälig zersetzt, indem das Schwefelkalium sich zu unterschweflichtsaurem Kali oxydirt. Auch in den Auflösungen des Schwefelkaliums geschieht eine ähnliche Oxydation.

Wird Schwefel mit Metallen zusammengeschmolzen, so bilden sich in den meisten Fällen, oft unter Lichterscheinung, Schwefelmetalle. Dieselben entstehen auch durchs Zusammenschmelzen von Schwefel mit Metalloxyden, wobei schweflichte Säure entwickelt wird. Auch durchs Erhitzen mehrerer Metalle in Schwefelwasserstoffgas werden unter Wasserstoffgasabscheidung Schwefelmetalle erzeugt; besser indessen durch Erhitzung der Metalloxyde in Schwefelwasserstoffgas, wobei Wasser gebildet wird. Auf nassem Wege können die Schwefelmetalle gebildet werden, wenn die Auflösungen der Metalloxyde in Säuren mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelammonium behandelt werden. Diese auf nassem Wege erzeugten Schwefelmetalle unterscheiden sich nur durch ihre feine Zertheilung von den auf trockenem Wege dargestellten, die gewöhnlich im geschmolzenen Zustande erhalten werden, und zeigen nur aus diesem Grunde bisweilen Eigenschaften, welche letzteren fehlen.

Die Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, HS, ist ein farbloses Gas, das durch starken Druck und Abkühlung zu einer klaren, farblosen, sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, und sogar zu einer festen weifsen krystallinischen Masse condensirt werden kann. Das Schwefelwasserstoffgas hat einen eigenthümlichen sehr unangenehmen Geruch, welcher Aehnlichkeit mit dem der faulen Eier hat, deren Geruch auch von einer sehr kleinen Menge von Schwefelwasserstoff herrührt. Schon eine sehr geringe Menge dieses Gases theilt einer grofsen Menge eines anderen geruchlosen Gases, z. B. der atmosphärischen Luft diesen unangenehmen Geruch mit; eben so dem Wasser und anderen Flüssigkeiten, weshalb die kleinsten Mengen des freien Schwefelwasserstoffs leicht und unzweideutig durch den Geruch entdeckt werden können.

Das Schwefelwasserstoffgas brennt, wenn es an der Luft angezündet wird, mit einer blauen Flamme und unter Entwicklung von schweflichtsaurem Gase; es lässt sich schon durch einen glimmenden Holzspahn anzünden. Wird es beim nicht vollständigen Zutritt der Luft verbrannt, so setzt sich unverbrannter

Schwefel an den Wänden des Gefäfses ab. Wird es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt und dann angezündet, so explodirt es mit Heftigkeit. Im trockenen Zustande wird es vom Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft nicht verändert; im feuchten Zustande, oder wenn es in Wasser aufgelöst ist, wird es aber dadurch zersetzt. Selbst schweflichtsaures Gas wirkt fast gar nicht auf Schwefelwasserstoffgas, wenn beide Gasarten trocken sind; bei Berührung mit Wasser zersetzen sich aber beide gegenseitig.

Auch durch erhöhte Temperatur, namentlich durchs Glühen wird das Schwefelwasserstoffgas zersetzt; es scheidet sich Schwefel aus, und Wasserstoffgas wird frei. Diese Zersetzung ist aber nur eine theilweise. Durch ein geringeres Erhitzen wird das Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt etwas Schwefelwasserstoffgas; es bildet sich dabei etwas schweflichte Säure, und Schwefel scheidet sich ab. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Schwefelwasserstoffgas. Chlorgas zersetzt dasselbe und verwandelt sich in Chlorwasserstoffsäure, während Schwefel abgesetzt wird; bringt man ein Uebermaafs von Chlor hinzu, so wird der Schwefel in Chlorschwefel verwandelt; Brom- und Jodgas thun dasselbe. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, und zwar ziemlich gewaltsam, indem sich Schwefel abscheidet.

Das reine Schwefelwasserstoffgas wird von einer Auflösung von Kalihydrat vollständig absorbirt; enthält es aber Wasserstoffgas, so geschieht die Absorption nicht vollständig. Enthält es Kohlensäuregas, so trübt es Kalkwasser, wenn es durch dasselbe geleitet wird.

Das Schwefelwasserstoffgas wird vollständig, aber nicht in sehr grofser Menge vom Wasser absorbirt; das Wasser nimmt zwei bis drei Volume von diesem Gase auf. Die Auflösung ist farblos und riecht eben so unangenehm wie das Gas. Sie röthet das Lackmuspapier, jedoch nicht sehr stark. Beim vollständigen Ausschluss der Luft bleibt diese Auflösung unzersetzt; beim Zutritt der Luft zersetzt sie sich aber in kurzer Zeit, indem der im Schwefelwasserstoff enthaltene Wasserstoff oxydirt wird und Schwefel sich ausscheidet. Hierbei wird die Auflösung zuerst milchicht; nach und nach verliert sie dann ihren Geruch, und der ausgeschiedene Schwefel sinkt zu Boden. Dieser Schwefel hat immer eine weifse, nie eine gelbliche Farbe. Durch Ko-

chen kann der Schwefelwasserstoff aus einer Auflösung verjagt werden, doch hält es schwer, in kurzer Zeit das Wasser dadurch geruchlos zu machen.

Die wässerige Auflösung des Schwefelwasserstoffs erleidet fast durch dieselben Substanzen eine Zersetzung, durch welche das Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Am leichtesten geschieht dies durch eine wässerige Auflösung von Chlor, so wie durch Brom und durch Jod; hierbei scheidet sich immer Schwefel aus, während Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Auch schweflichte Säure bewirkt leicht eine Zersetzung; Salpetersäure kann aber bei der Verdünnung, in welcher der Schwefelwasserstoff in der Auflösung enthalten ist, weniger auf denselben wirken.

In einem anderen Verhältniss verbinden sich Schwefel und Wasserstoff (vielleicht HS^5) zu einem tropfbar flüssigen ölartigen Körper von braungelber Farbe, der schwerer als Wasser ist, und in demselben zu Boden sinkt. Er kann sich nur aus einer sauren Flüssigkeit ausscheiden; in einer alkalischen wird er zersetzt. Wasser verwandelt ihn in Schwefelwasserstoff, das sich auflöst, und in Schwefel. Beim Zutritt der Luft zerlegt er sich ebenfalls in Schwefelwasserstoff, das entweicht, und in Schwefel, der zurückbleibt. Der Körper wird daher in dem Maafse, als diese Zersetzung fortschreitet, immer dickflüssiger und terpenthinartig; es dauert ziemlich lange, ehe der Schwefel rein zurückbleibt. — Die Verbindung riecht zwar nach Schwefelwasserstoff, das aus derselben durch Zersetzung entwickelt wird, aber sie hat daneben noch einen eigenthümlichen widerlichen Geruch. Durch eine Menge von Körpern, fast durch dieselben, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und in Sauerstoff zersetzen, wird sie schnell, oft augenblicklich, in Schwefelwasserstoff und in Schwefel zerlegt; bisweilen geschieht dies mit einer Feuererscheinung.

Der Schwefelwasserstoff bildet mit den Oxyden der Metalle Schwefelmetalle. Es giebt nur wenige Oxyde, welche durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden; von diesen wird weiter unten die Rede sein. — Auch die Chlorverbindungen der Metalle werden durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Chlorwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt. Eben so zersetzen sich die Brom- und Jodverbindungen in Schwefelmetalle.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde Alkalien bilden, sind im Wasser auflöslich. Die Metalle

der Alkalien verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit Schwefel. Die Verbindungen, die sie damit eingehen, sind im reinsten Zustande zinnoberroth, gelblich oder braun; sie ziehen alle aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliefsen zu einer gelben Flüssigkeit. Sie können in manchen Fällen krystallisirt erhalten werden, und enthalten dann Krystallisationswasser. Die Auflösungen derselben in Wasser bläuen alle das rothe Lackmuspapier. Die alkalischen Schwefelmetalle, welche die geringste Menge Schwefel enthalten, lösen sich eigentlich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auf, doch wird diese an der Luft leicht gelb, und bekommt so dieselbe Farbe wie die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle, welche mehr Schwefel enthalten. Es ist deshalb schwer, die Auflösungen in einem solchen Zustande der Reinheit zu erhalten, dass sie wirklich farblos sind. Die farblose Auflösung dieser alkalischen Schwefelmetalle nimmt im concentrirten Zustande, besonders in der Wärme, gepulverten Schwefel auf, wodurch sie ebenfalls eine gelbe Farbe bekommt und den Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle gleich wird, welche mehr Schwefel enthalten.

Die Verbindungen des Schwefels mit den alkalischen Metallen sind auch im Alkohol auflöslich. Enthalten sie unterschweflichtsaure oder schwefelsaure Alkalien, so bleiben diese ungelöst zurück.

Die Auflösungen dieser Schwefelmetalle im Wasser werden durch fast alle Säuren, selbst durch die schwächsten, zersetzt, und zwar immer unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; das Metall verbindet sich dabei, wenn eine Sauerstoffsäure angewandt wird, als Oxyd mit derselben, und, wenn eine Wasserstoffsäure die Zersetzung bewirkt, mit dem Radical derselben. Selbst Salpetersäure zersetzt unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle. Enthält die alkalische Schwefelverbindung das Minimum von Schwefel, so müsste die Auflösung derselben eigentlich bei der Zersetzung durch eine Säure nicht getrübt werden; sie wird dabei jedoch immer mehr oder weniger durch abgeschiedenen Schwefel milchicht oder wenigstens opalisirend, weil es fast nicht möglich ist, die Auflösung von jeder Spur von überschüssigem Schwefel völlig frei zu erhalten. Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen mehr Schwefel, so wird bei der Zersetzung ihrer Auflösung vermittelst einer Säure zugleich Schwefel, immer als weifser Niederschlag, abgeschieden, und zwar

desto mehr, je mehr in der Verbindung davon enthalten war. — Schon die Kohlensäure der atmosphärischen Luft bewirkt diese Zersetzung; daher riechen diese Verbindungen, sowohl im trockenen, als auch im aufgelösten Zustande, wiewohl schwach, nach Schwefelwasserstoff.

Zersetzt man die Auflösungen der alkalischen Schwefelverbindungen, die viel Schwefel enthalten, durch eine Säure, am besten durch nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und zwar auf die Weise, dass man die Auflösung nach und nach in die Säure tröpfelt, während man das Ganze oft umschüttelt, so entwickelt sich immer Schwefelwasserstoffgas; doch bildet sich dann Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel und scheidet sich als ölartiger Körper ab. Er wird auf diese Weise gewöhnlich bereitet, doch glückt es nicht immer, ihn zu erhalten. Eine äufserst kleine Menge davon ist beständig dem aus Auflösungen alkalischer Schwefelmetalle vermittelst einer Säure gefällten Schwefel beigemengt, und ist meist die Ursache der weifslichen Farbe desselben.

Enthalten die alkalischen Schwefelverbindungen zugleich noch kohlensaures Alkali, wie z. B. die sogenannte Schwefelleber, so entwickelt sich bei der Zersetzung derselben, vermittelst eines Ueberschusses einer Säure, neben dem Schwefelwasserstoffgas auch Kohlensäuregas.

Werden die Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle der Luft ausgesetzt, so erleiden sie, aufser durch den Kohlensäuregehalt der Luft, auch durch den Sauerstoffgehalt derselben eine Zersetzung und oxydiren sich zu unterschweflichtsauren Alkalien. Bei den Auflösungen der höheren Schwefelungsstufen wird hierbei Schwefel ausgeschieden.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde alkalische Erden bilden, haben viel Aehnlichkeit mit den alkalischen Schwefelmetallen, sowohl hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien, als auch hinsichtlich ihrer übrigen Eigenschaften, doch lösen sie sich in Wasser schwerer auf, als diese. Sie werden durch Wasser nicht unzersetzt aufgelöst, sondern durch dasselbe in Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit dem Schwefelmetall und in Hydrate der alkalischen Erden zerlegt. Die ersteren sind weit leichter auflöslich als die letzteren, die zum Theil sehr schwerlöslich sind, wie namentlich das Hydrat der Kalkerde, das sich bei der Auflösung des Schwefelcalciums bildet. Behandelt man daher die Schwefelverbindungen

der Metalle der alkalischen Erden mit weniger Wasser, als zu ihrer vollständigen Auflösung gehört, so löst sich zuerst die Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit dem Schwefelmetall auf. Diese Auflösung wird bald, besonders durch den Zutritt der Luft, gelb, indem sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs oxydirt, und das Schwefelmetall sich mit dem Schwefel verbindet, und eine höhere Schwefelungsstufe bildet. Das Hydrat der alkalischen Erde bleibt dann zum Theil ungelöst zurück, zum Theil verbindet es sich bisweilen mit dem Schwefelmetall, und bildet Verbindungen, die im krystallisirten Zustande darzustellen sind.

Die eigentlichen Erden und einige der eigentlichen Metalloxyde werden nur sehr schwer in Schwefelmetalle verwandelt. Setzt man zu den neutralen Auflösungen ihrer Sauerstoffsalze Schwefelammonium, so geschieht in den meisten Fällen die Zersetzung auf die Weise, dass die Erde oder das Metalloxyd gefällt werden, während Schwefelwasserstoff frei wird. Dies ist der Fall bei den neutralen Auflösungen der Salze der Thonerde (S. 53), der Beryllerde (S. 58), der Thorerde (S. 61), der Yttererde und der sie begleitenden Erden (S. 67), der Ceroxyde und der Oxyde, welche mit ihnen immer zusammen vorkommen (S. 71), der Zirconerde (S. 64), der Titansäure (Seite 283) und des Chromoxyds (S. 349). — Durch Schwefelwasserstoffgas werden die neutralen Auflösungen der Salze dieser Oxyde nicht verändert.

Die meisten Verbindungen des Schwefels mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser und in Auflösungen von Salzen ganz unauflöslich. Man bedient sich daher, sowohl bei qualitativen, als auch bei quantitativen Untersuchungen, ganz vorzüglich des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelammoniums, um aus den Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde diese als Schwefelmetalle niederzuschlagen, da hierdurch in den meisten Fällen selbst geringe Spuren von aufgelösten Metalloxyden vollständig gefällt werden; auch können die hierdurch entstehenden Niederschläge ihrer Natur nach oft sicherer erkannt werden, als es bei den Fällungen durch andere Reagentien der Fall ist, da sie häufig eine ausgezeichnete Farbe besitzen. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium sind deshalb die wichtigsten von allen Reagentien, welche bei chemischen Analysen gebraucht werden.

Die durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefel-

ammonium gefällten Schwefelmetalle haben eine ganz gleiche Zusammensetzung mit den in der Natur vorkommenden und auf trockenem Wege erzeugten Schwefelmetallen, und unterscheiden sich von diesen nur, wie dies schon oben erwähnt worden ist, durch ihre äufsere Beschaffenheit, besonders durch ihre feine Zertheilung.

Gegen die verschiedenen Reagentien verhalten sich die Schwefelmetalle verschieden, doch zeigen sie alle gegen Königswasser und auch gegen Salpetersäure ziemlich ein gleiches Verhalten.

Kocht man sie im gepulverten Zustande anhaltend mit Königswasser, so oxydiren sie sich; es wird dadurch aber immer das Metall früher vollständig oxydirt, als der mit demselben verbundene Schwefel. Das oxydirte Metall löst sich gewöhnlich vollständig in der Säure auf, nur dann nicht, wenn es mit der Chlorwasserstoffsäure oder mit der entstandenen Schwefelsäure eine Verbindung bildet, die unlöslich oder schwerlöslich ist, wie z. B. Silber und Blei. Der Schwefel oxydirt sich weit langsamer, so dass, nach der vollständigen Zersetzung des Schwefelmetalls, noch reiner Schwefel zurückbleibt. Die Farbe des sich ausscheidenden Schwefels ist zuerst gewöhnlich grau, weil er noch mit unzersetztem Schwefelmetall gemengt ist; durch längeres Kochen oder Digeriren wird die Farbe desselben aber gelb. Beim Kochen schmilzt der ausgeschiedene Schwefel, wird nicht vollkommen durch die Säure benetzt, schwimmt oft auf der Oberfläche derselben, und fällt erst zu Boden, wenn man mit dem Kochen aufhört. Den ausgeschiedenen Schwefel kann man abfiltriren und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzen, um zu sehen, ob er wirklich reiner Schwefel ist; er muss dann unter Entwicklung eines Geruches nach schweflichter Säure mit blauer Flamme brennen und keinen, oder doch nur einen höchst geringen Rückstand hinterlassen. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit enthält aufser dem aufgelösten Metall Schwefelsäure; denn es oxydirt sich immer ein Theil des Schwefels, und zwar, wegen des angewandten Ueberschusses von Königswasser, stets zu Schwefelsäure, und nie zu einer niedrigeren Oxydationsstufe des Schwefels. Von der Gegenwart der Schwefelsäure kann man sich in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes leicht überzeugen. Um den Schwefel des Schwefelmetalls vollkommen zu oxydiren, muss man es gewöhnlich aufserordentlich lange mit Königswasser di-

geriren, und dies mehrmals erneuern. Am besten oxydirt man den Schwefel vollständig, wenn man das fein gepulverte Schwefelmetall mit sehr starkem Königswasser bei so gelinder Wärme digerirt, dass der Schwefel nicht zusammenballen und schmelzen kann.

Aehnlich wie Königswasser wirkt Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali gegen Schwefelmetalle. Man kann sich dieser Oxydationsmethode oft mit sehr gutem Erfolge in solchen Fällen bedienen, in welchen die Anwendung eines Kalisalzes nicht von Nachtheil ist. Man übergiefst das gepulverte Schwefelmetall mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zuerst nur wenig chlorsaures Kali hinzu. Wenn nach der Digestion bei gelinder Wärme die Chlorentwicklung aufgehört hat, fügt man neue Mengen des Salzes hinzu, und fährt damit so lange fort, bis entweder der Schwefel ganz aufgelöst ist, oder von rein gelber Farbe sich abgeschieden hat. Auch in diesem Falle wird die Oxydation des Schwefels beschleunigt, wenn man bei der Digestion nicht eine so starke Hitze anwendet, dass er zusammenballt.

Salpetersäure von der gewöhnlichen Stärke, vom specif. Gewicht 1,2, wirkt gegen Schwefelmetalle ähnlich wie Königswasser, nur minder energisch. Es entwickeln sich bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit Salpetersäure in der Wärme rothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Es müssen auch die Schwefelmetalle eine längere Zeit mit Salpetersäure digerirt werden, als mit Königswasser, ehe der abgeschiedene Schwefel eine gelbe Farbe erhält. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit enthält ebenfalls Schwefelsäure. Das oxydirte Metall wird vollständig aufgelöst, wenn es in der Salpetersäure auflöslich ist, und wenn es mit der entstandenen Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung bildet. Bei der Digestion von Schwefelantimon und von Schwefelzinn mit Salpetersäure bleibt daher Schwefel mit antimonichter Säure und Zinnoxyd ungelöst zurück; auch nach der Digestion des Schwefelbleies mit Salpetersäure enthält der abgeschiedene Schwefel mehr oder weniger schwefelsaures Bleioxyd, während ein anderer Theil des Bleioxyds als salpetersaures Salz aufgelöst bleibt. Schwefelquecksilber ist beinahe das einzige Schwefelmetall, welches durch Digestion mit Salpetersäure keine Zersetzung erleidet; durch Digestion mit Königswasser wird es aber auf die oben angeführte Art zerlegt.

Rauchende Salpetersäure wirkt bei weitem heftiger

auf Schwefelmetalle als Königswasser und gewöhnliche Salpetersäure. Wird die rauchende Säure auf ein sehr fein gepulvertes trockenes Schwefelmetall gegossen, so entsteht in den meisten Fällen eine deutliche Feuererscheinung, und gewöhnlich wird nicht nur das Metall, sondern auch der Schwefel vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, so dass sich das Schwefelmetall ganz in schwefelsaures Metalloxyd verwandelt, welches in hinzugesetztem Wasser gewöhnlich vollständig auflöslich ist.

Gegen Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle verschieden. Im fein zertheilten Zustande entwickeln die meisten derselben, wenn sie mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt werden, Schwefelwasserstoffgas. Dies ist vorzüglich bei den Schwefelmetallen der Fall, deren Metalle mit Hülfe einer verdünnten Säure das Wasser leicht zersetzen, wie Schwefeleisen und Schwefelmangan; schwerer schon werden dadurch Schwefelzink, und fast gar nicht Schwefelnickel und Schwefelkobalt zersetzt. Aber auch solche Schwefelmetalle, deren Metalle das Wasser mit Hülfe einer Säure sehr schwer oder gar nicht zersetzen, werden im fein zertheilten Zustande beim Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft ganz vollständig und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerlegt, wie Schwefelantimon, Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelcadmium und Schwefelzinn. Hierbei scheidet sich, wenn das Schwefelmetall gerade so viel Schwefel enthält, als erforderlich ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden, gar kein Schwefel ab, und es erfolgt, wenn das entstandene Chlormetall nicht unlöslich ist, eine vollständige Auflösung. Dies ist der Fall bei der Schwefelungsstufe des Eisens und des Antimons, welche der niedrigsten Oxydationsstufe dieser Metalle entspricht. Enthalten die Schwefelmetalle aber mehr Schwefel, als nöthig ist, um mit dem Wasserstoff der zersetzten Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff zu bilden, so scheidet sich dieser überschüssige Schwefel ab, während Schwefelwasserstoffgas entweicht; es ist indessen bisweilen schwer, den abgeschiedenen Schwefel von rein gelber Farbe zu erhalten, wenn man nicht eine recht starke, am besten rauchende Chlorwasserstoffsäure anwendet. Dies findet namentlich bei den höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies) und des Antimons Statt.

Gegen sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure verhalten sich die im Wasser unlöslichen Schwefelmetalle auf eine andere Weise. Manche derselben lösen sich in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure und auch in anderen verdünnten Säuren leicht auf, während andere, wenn die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss enthält, ganz unauflöslich in diesen verdünnten Säuren sind, wenn sie auch von der concentrirten Chlorwasserstoffsäure ziemlich leicht zersetzt werden. Hiernach lassen sich die Schwefelmetalle, welche in den Auflösungen der Metalloxyde durch Fällung mit Schwefelwasserstoff entstehen, in zwei ziemlich streng geschiedene Abtheilungen bringen, nämlich in solche, die nicht aus sauren, sondern nur aus alkalischen, und bisweilen auch aus neutralen Auflösungen der Metalloxyde durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff gefällt werden, und in solche, die sich aus den verdünnten sauren Auflösungen der Metalloxyde durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff abscheiden. Die Metalloxyde selbst zerfallen in eben diese zwei Abtheilungen. In den früheren Abschnitten, wo das Verhalten der verschiedenen Metalloxyde gegen Reagentien angeführt wurde, ist immer bemerkt worden, wie sich der Schwefelwasserstoff gegen neutrale und gegen saure Auflösungen der Basen verhält. Weiter unten sollen indessen noch die verschiedenen Metalloxyde, je nachdem sich die Auflösungen derselben gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen Schwefelammonium gleich oder verschieden verhalten, in einer gedrängten Uebersicht zusammengestellt werden.

Verdünnte Schwefelsäure verhält sich gegen Schwefelmetalle in den meisten Fällen wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure.

Die Schwefelmetalle der ersten Abtheilung, die also aus den alkalischen Auflösungen der Metalloxyde der ersten Klasse durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, entstehen auch, wenn man zu den neutralen Auflösungen dieser Metalloxyde Schwefelammonium oder ein anderes alkalisches Schwefelmetall setzt. Um daher ein Metalloxyd der ersten Abtheilung als Schwefelmetall zu fällen, macht man die Auflösung desselben, wenn sie sauer ist, durch ein Alkali, am besten durch Ammoniak, neutral oder alkalisch (denn ein Ueberschuss von Alkali verhindert nicht die Fällung des Schwefelmetalles), und setzt dann Schwefelammonium hinzu. Wenn auch das Metalloxyd durch den Ueberschuss des Alkalis gefällt wird, so verwandelt es sich im frisch gefällten

Zustande doch in Schwefelmetall, sobald eine hinreichende Menge Schwefelammonium hinzugesetzt wird. Nur wenn das Metalloxyd getrocknet oder gar geglüht worden ist, wird es oft sehr schwer durch Schwefelammonium in Schwefelmetall verwandelt. Man kann in den meisten Fällen einen ziemlichen Ueberschuss von Schwefelammonium anwenden, ohne dass man zu befürchten hätte, dass dadurch etwas des entstandenen Schwefelmetalls aufgelöst werde. Die meisten Metalloxyde der ersten Abtheilung werden selbst aus den meisten ihrer neutralen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, da zugleich mit der Bildung des Schwefelmetalls die Säure, an welche das Metalloxyd gebunden ist, frei werden, und das entstehende Schwefelmetall auflösen würde. Dies ist indessen nur der Fall, wenn das Metalloxyd an eine starke (unorganische) Säure, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure u. s. w., gebunden ist. Einige Metalloxyde dieser Abtheilung, deren Schwefelmetalle sich in Säuren schwer auflösen, werden durch Schwefelwasserstoff aus ihren neutralen Auflösungen theilweise als Schwefelmetalle gefällt, wenn sie auch an starke Säuren gebunden sind; die Fällung hört aber auf, sobald eine gehörige Menge Säure durch die Entstehung des Schwefelmetalls frei geworden ist, da diese dann die fernere Bildung von Schwefelmetall verhindert. Von dieser Art sind die Auflösungen der neutralen Zinkoxydsalze.

Sind hingegen die Metalloxyde dieser Abtheilung an sehr schwache organische Säuren gebunden, so können dieselben aus ihren Auflösungen theilweise, bisweilen auch vollständig als Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. So wird Zinkoxyd vollständig gefällt, wenn es an Essigsäure gebunden ist; und selbst wenn die Auflösung des neutralen essigsauren Zinkoxyds stark mit Essigsäure versetzt worden ist, kann aus derselben das Zinkoxyd vollständig als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden. Ist hingegen auch nur eine kleine Menge von einer starken unorganischen Säure in der Auflösung, so ist die Abscheidung des Zinkoxyds als Schwefelzink nicht vollständig. Auch Kobaltoxyd und Nickeloxyd werden aus neutralen essigsauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetalle niedergeschlagen; wird hingegen zu der neutralen essigsauren Auflösung jener Oxyde freie Essigsäure gesetzt, so wird nichts gefällt, und die ganze Menge des Oxyds bleibt nach der Behandlung

mit Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Auch aus einer Auflösung von neutralem essigsauren Manganoxydul wird im Anfange keine Fällung durch Schwefelwasserstoffgas erzeugt; nach einiger Zeit scheidet sich indessen etwas Schwefelmangan ab. Wird indessen zu der Auflösung freie Essigsäure hinzugefügt, so wird nichts vom Schwefelmangan niedergeschlagen. Aus einer neutralen Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd scheidet sich durch Schwefelwasserstoffgas schwarzes Schwefeleisen ab; enthält sie indessen freie Essigsäure, so entsteht nur ein gelblichweifser Niederschlag von Schwefel.

Ist ein Metalloxyd der ersten Abtheilung aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium gefällt worden, so wird das entstandene Schwefelmetall in den meisten Fällen mit Leichtigkeit unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wenn die Flüssigkeit durch eine verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure übersättigt wird. Gewöhnlich ist die Auflösung durch ausgeschiedenen Schwefel mehr oder weniger milchicht, da das angewandte Schwefelammonium in den häufigsten Fällen überschüssigen Schwefel enthält und daher von gelber Farbe ist. Nur die durch Schwefelammonium gefällten Schwefelverbindungen des Kobalts und des Nickels machen hiervon eine merkwürdige Ausnahme. Sie widerstehen der Auflösung in verdünnter Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure (S. 104 und 111), was um so auffallender ist, da die Oxyde dieser Metalle aus ihren Auflösungen in diesen Säuren, selbst wenn diese kein Uebermaafs der Säure enthalten und neutral sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht in Schwefelmetalle verändert werden können. Nur oxydirende Säuren bewirken ihre Zersetzung auf die oben S. 440 angeführte Weise. — Das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelzink wird nur durch concentrirte Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung aufgelöst.

Die Schwefelmetalle zweiter Abtheilung sind Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Oxyde der zweiten Abtheilung, das heifst, solcher Oxyde, die sich aus ihren sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen lassen. Wenn man ein Metalloxyd der zweiten Abtheilung aus seiner sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall fällt, so unterscheidet sich in den meisten Fällen der zuerst gebildete Niederschlag des Schwefelmetalles nicht von dem, der später gefällt wird, wenn die Flüssigkeit sich der Sättigung mit Schwefelwas-

serstoff nähert, weil das zuerst gefällte Schwefelmetall keine Verbindung mit dem noch nicht zersetzten Metalloxyde oder vielmehr mit dem Salze desselben eingeht, oder wenn dies der Fall ist, die Verbindung dieselbe Farbe hat, wie das reine Schwefelmetall. Bei den Auflösungen einiger Metalloxyde, namentlich bei der des Quecksilberoxyds, so wie bei denen des Quecksilberchlorids, des Quecksilberbromids und des Quecksilberfluorids, findet aber eine Ausnahme Statt. Leitet man durch diese eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffgas, so wird ein weifser Niederschlag gebildet. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wo die Blasen des Schwefelwasserstoffgases zerplatzen, entsteht zwar ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, der aber durch Schütteln, wenn noch viel von dem unzersetzten Quecksilbersalze vorhanden ist, vollständig weifs wird. Dieser weifse Niederschlag bleibt lange in der Flüssigkeit suspendirt; er besteht aus einer unlöslichen Verbindung des entstandenen Schwefelquecksilbers mit noch unzersetztem Quecksilbersalze. Lässt man das Schwefelwasserstoffgas noch einige Zeit durch die Auflösung streichen, so bekommt man beim Umschütteln eine Mengung von einem weifsen und einem schwarzen Niederschlage; wenn aber endlich Schwefelwasserstoffgas im Uebermaafse durch die Auflösung geleitet ist, so wird der Niederschlag rein schwarz und schwer, und besteht dann aus reinem Schwefelquecksilber. (S. 182.) — Auch die Auflösungen des Bleioxyds oder vielmehr die des Chlorbleies werden durch wenig Schwefelwasserstoffgas auf eine andere Weise gefällt als durch ein Uebermaafs desselben (S. 138).

Von den Metalloxyden der zweiten Abtheilung lassen sich die, welche starke Basen sind, durch Schwefelwasserstoffgas leichter und schneller als Schwefelmetalle aus ihren Auflösungen fällen, als die, welche wie Säuren wirken. Diese werden aus der mit Schwefelwasserstoff übersättigten Auflösung erst dann vollständig gefällt, wenn die Auflösung so lange stehen geblieben ist, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff so ziemlich verloren hat, oder schneller, wenn man die Auflösung erwärmt. Setzt man zu der Flüssigkeit eine verdünnte Säure, so wird auch durch diese oft eine bessere Abscheidung des Schwefelmetalls bewirkt. — Es gilt dies von den Auflösungen des Zinnoxyds, der verschiedenen Oxydationsstufen des Antimons, besonders aber von denen des Arseniks. Es ist schon oben (S. 383) angeführt worden, dass namentlich die Arseniksäure äufserst langsam

durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, und an anderen Orten ist bemerkt (Th. II. S. 396.), dass man selbst bei quantitativen Analysen die Trennung des Kupferoxyds von der Arseniksäure auf die Weise bewirkt hat, dass man aus der sauren Auflösung beider durch Schwefelwasserstoffgas zuerst das Kupferoxyd als Schwefelkupfer fällte, und, nachdem man dasselbe filtrirt, durch längere Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases die Arseniksäure in Schwefelarsenik verwandelte.

Ein grofser Theil der Metalloxyde der zweiten Abtheilung lässt sich auch aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetall fällen, und die meisten dieser Schwefelmetalle werden durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht aufgelöst, selbst wenn sich das Oxyd in Ammoniak leicht auflöst. So lassen sich aus den Auflösungen der Silberoxyd- und der Kupferoxydsalze in einem Ueberschuss von Ammoniak die Metalloxyde durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällen und abscheiden.

Andere Metalloxyde der zweiten Abtheilung hingegen, besonders solche, welche sich mehr wie Säuren und weniger wie Basen verhalten, können aber aus neutralen oder alkalischen Auflösungen nicht vollständig durch Schwefelammonium gefällt werden, weil die dadurch entstehenden Schwefelmetalle in einem Ueberschuss von Schwefelammonium mehr oder weniger leicht auflöslich sind. Hiernach kann man die Schwefelmetalle der zweiten Abtheilung wieder in zwei Unterabtheilungen bringen; nämlich in solche, die sich in einem Ueberschuss von Schwefelammonium auflösen, und in solche, die unauflöslich darin sind. Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung zerfallen dann wieder in dieselben Unterabtheilungen. Im Vorhergehenden ist zwar bei jeder Schwefelverbindung eines Metalloxyds angeführt worden, wie dieselbe sich gegen einen Ueberschuss von Schwefelammonium verhält; da es aber bei chemischen Untersuchungen von der gröfsten Wichtigkeit ist, dieses Verhalten sehr genau zu kennen, so wird weiter unten noch eine gedrängte Uebersicht davon gegeben werden.

Die Auflöslichkeit gewisser Schwefelmetalle in einem Uebermaafse von Schwefelammonium entsteht durch eine Verwandtschaft beider zu einander, durch welche sie Schwefelsalze bilden. Es sind besonders die Verbindungen des Schwefels mit Arsenik, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Antimon, Zinn und Tellur, und auch mit der Kohle und selbst mit Wasserstoff, welche mit Schwefelver-

bindungen basischer Metalle diese salzartigen Verbindungen erzeugen, von denen viele krystallisirt und mit Krystallisationswasser erhalten werden können. Die Schwefelsalze, welche ein alkalisches Schwefelmetall, oder ein Schwefelmetall einer alkalischen Erde zur Base haben, lösen sich gewöhnlich in Wasser auf, während die, welche Schwefelverbindungen eigentlicher Metalle enthalten, gewöhnlich unauflöslich in Wasser zu sein scheinen.

Die wichtigsten bis jetzt dargestellten Schwefelsalze sind folgende:

Arsenikschweflige Schwefelsalze, Sulpharseniate. Diese enthalten das Schwefelarsenik, das der Arseniksäure analog zusammengesetzt ist (As + 5S). Nach Berzelius haben sie folgende Eigenschaften: Die Farbe derselben ist verschieden; die, welche alkalische Schwefelmetalle zur Base haben, sind im wasserfreien Zustande citronengelb; wenn sie Krystallisationswasser haben, sind sie farblos, oder nur gelblich. Sie schmecken hepatisch und haben einen höchst ekelhaften Nachgeschmack. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren werden die arsenikschwefligen Schwefelsalze zersetzt, wenn sich das basische Schwefelmetall in denselben leicht dadurch zersetzen lässt; es entwickelt sich dann daraus Schwefelwasserstoffgas, während das Schwefelarsenik als gelber Niederschlag gefällt wird, doch scheidet sich die ganze Menge desselben erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen ab. Wird eine sehr verdünnte Auflösung eines arsenikgeschwefelten Salzes durch eine Säure zersetzt, so entsteht kein Aufbrausen, sondern die Flüssigkeit riecht nur nach Schwefelwasserstoff. Selbst wenn man Kohlensäure durch die Auflösung dieser Salze leitet, wird dadurch Schwefelarsenik gefällt.

Diejenigen arsenikschwefligen Schwefelsalze, welche durch die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden, der Beryllerde und der Yttererde, so wie durch einige wenige der eigentlichen Metalle gebildet werden, lösen sich in Wasser auf, die übrigen sind darin unauflöslich. Durch Alkohol werden die Auflösungen dieser Salze zersetzt; es wird dadurch ein basisches Salz gefällt, während ein Salz mit der doppelten Menge von Schwefelarsenik in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wird die Hälfte des Alkohols oder etwas mehr von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit abdestillirt, so setzen sich beim Erkalten Gruppen von gelben glänzenden Krystallschuppen ab, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr gering

ist. Diese Krystallschuppen schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel, und bestehen aus der höchsten Schwefelungsstufe des Arseniks, die noch mehr Schwefel enthält, als die, welche der Arseniksäure entspricht. Durch ferneres Abdampfen wird aus der Flüssigkeit eine niedrigere Schwefelungsstufe mit rother Farbe abgeschieden.

Durch trockene Destillation verlieren die neutralen arsenikschwefligen Salze einen Theil Schwefel und werden in arsenichtschweflige Salze verwandelt; die basischen Salze hingegen bleiben dadurch unverändert. Erhitzt man sie beim Zutritt der Luft, so zersetzen sie sich ziemlich leicht und hinterlassen die Base blofs oxydirt oder an Schwefelsäure gebunden; bisweilen enthält der Rückstand auch Arseniksäure. Die Auflösungen dieser Salze werden durch Metalloxyde so zersetzt, dass sich ein arseniksaures Sauerstoffsalz bildet und in der Flüssigkeit auflöst, während sich ein arsenikschwefliges Schwefelsalz mit Ueberschuss von Base ausscheidet.

In concentrirten Auflösungen erhalten sich die arsenikschwefligen Schwefelsalze ziemlich gut beim Zutritte der Luft; in verdünnten Auflösungen werden sie beim Zutritt der Luft zersetzt, doch geschieht dies nur langsam, und es vergehen mehrere Monate, ehe die Zersetzung vollständig bewirkt ist. Die Auflösung trübt sich dabei, und es wird Schwefelarsenik und Schwefel abgeschieden; die Flüssigkeit enthält dann, aufser dem noch unzersetzten Salze, arsenichtsaures und unterschweflichtsaures Salz, welches nach völliger Zersetzung in schwefelsaures verwandelt ist.

Arsenichtschweflige Schwefelsalze, Sulpharsenite. Diese enthalten das der arsenichten Säure analog zusammengesetzte Schwefelarsenik ($As + 3S$). Sie können, nach Berzelius, nur auf trockenem Wege neutral und in fester Form erhalten werden, da die Auflösungen derselben bei einem gewissen Grade der Concentration zersetzt werden, indem sich ein braunes Pulver abscheidet, welches ein unterarsenichtschwefliges Salz ist, während ein basisch arsenikschwefliges Salz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt; die vollständige Zersetzung geschieht jedoch nicht eher, als bis letzteres krystallisirt. Durch Verdünnung mit Wasser und Aufkochen wird der braune Niederschlag wieder aufgelöst und das arsenichtschweflige Salz wieder gebildet. Die Zersetzung erfolgt ebenfalls, wenn man diese auf trockenem Wege bereiteten Salze mit einer geringen

Menge Wasser behandelt, so wie auch, wenn man eine verdünnte Auflösung des arsenichtschwefligen Salzes mit Alkohol vermischt, wodurch ein basisches Salz gefällt wird, welches dann die eben erwähnte Zersetzung erleidet und sich in wenigen Augenblicken schwarz färbt. Wenn man zu den Auflösungen der basischen arsenichtschwefligen Salze von Baryum, Calcium und Ammonium Alkohol setzt, so wird das hierdurch gefällte basische Salz nicht weiter zersetzt; es erleidet diese Zersetzung nur dann, wenn sich in der Auflösung eine neutrales Salz befand, oder ein solches, das Schwefelarsenik im Ueberschuss enthält.

Die arsenichtschwefligen Salze mit alkalischer Base werden durch trockene Destillation nicht zersetzt; auch kann die alkalische Schwefelbase beim Glühen mehrere Male so viel Schwefelarsenik behalten, als zu ihrer Sättigung nöthig ist. Die übrigen Salze werden durch trockene Destillation zersetzt; es destillirt dabei Schwefelarsenik über, und es bleibt entweder ein basisches Salz, oder auch die Schwefelbase allein zurück.

Die arsenichtschwefligen Salze verhalten sich zu Metalloxyden, zu Säuren, zur Luft und beim Glühen an der Luft den arsenikschwefligen analog.

Die unterarsenichtschwefligen Schwefelsalze, Hyposulpharsenite, enthalten das rothe Schwefelarsenik, dem keine Oxydationsstufe des Arseniks entspricht ($As + 2S$). Sie haben eine rothe oder eine dunkelbraune Farbe. Die auf trockenem Wege bereiteten neutralen Verbindungen werden, nach Berzelius, vom Wasser zersetzt; es setzt sich dabei schwarzes oder dunkelbraunes Schwefelarsenik, im Minimum von Schwefel, ab, während sich ein arsenikschwefliges Salz auflöst. Die meisten dieser Salze sind in Wasser unauflöslich; durch Säuren wird aus ihnen rothes Schwefelarsenik abgeschieden.

Die molybdänschwefligen Schwefelsalze, Sulphomolybdate, enthalten das braune Schwefelmolybdän, welches der Molybdänsäure analog zusammengesetzt ist ($Mo + 3S$), und haben, nach Berzelius, folgende Eigenschaften: Die Verbindungen des Schwefelmolybdäns mit alkalischen Schwefelmetallen und den Schwefelmetallen der alkalischen Erden lösen sich in Wasser auf. Die Auflösung hat im neutralen Zustande eine schöne rothe Farbe; enthält sie einen Ueberschuss von Schwefelmolybdän, so ist sie braun, und mit einem Ueberschuss an Schwefelbase ist sie goldgelb. Die molybdänschwefligen Schwefelsalze können krystallisirt erhalten werden; die Kry-

stalle sind entweder braun, rubinroth, oder rubinroth beim Durchsehen, und schön grün im zurückgeworfenen Licht, ähnlich den grünen Flügeln verschiedener Käfer. Durch Säuren wird aus ihnen schwarzbraunes Schwefelmolybdän abgeschieden und Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Durch trockene Destillation werden sie zersetzt. Die Zersetzung geschieht entweder so, dass sich die Schwefelbase mit einem Theile des Schwefels vom Schwefelmolybdän verbindet, — und es löst sich dann nachher bei Behandlung mit Wasser diese höhere Schwefelungsstufe der Base auf, während graues Schwefelmolybdän im Minimum von Schwefel ($Mo + 2S$) ungelöst zurückbleibt, — oder die Zersetzung geschieht so, dass der Schwefel, wenn die Base nicht höher geschwefelt werden kann, entweicht, und der Rückstand enthält dann eine Verbindung, oder nur ein Gemenge von grauem Schwefelmolybdän mit der Schwefelbase. An der Luft erhalten sich die concentrirten neutralen Auflösungen ziemlich gut; wenn die Auflösungen aber einen Ueberschuss, entweder von basischem Schwefelmetall, oder von einer Sauerstoffbase enthalten, so zersetzen sie sich beim Zutritt der Luft sehr schnell. Die verdünnten Auflösungen der neutralen Salze werden an der Luft allmälig dunkel gefärbt; die Base oxydirt sich dabei theilweise zu einem unterschweflichtsauren Salze, während zugleich in der Flüssigkeit ein Schwefelsalz mit Ueberschuss an Schwefelmolybdän gebildet wird; dieses zersetzt sich endlich auch, und es wird Schwefelmolybdän abgeschieden. Die Flüssigkeit bekommt eine blaue Farbe, und enthält dann die oxydirte Base, welche theils mit einer der Säuren des Schwefels, theils mit Molybdänsäure verbunden ist; die blaue Farbe der Flüssigkeit rührt von molybdänsaurem Molybdänoxyd her. Diese Zersetzung geht indessen so langsam vor sich, dass dabei die Auflösung eintrocknet, und das Salz mehrere Male von neuem aufgelöst werden muss, ehe die Zersetzung vollständig geschieht.

Die molybdänüberschwefligen Schwefelsalze, Hypersulphomolybdate, enthalten eine höhere Schwefelungsstufe des Molybdäns, die doppelt so viel Schwefel enthält, als das graue Schwefelmolybdän ($Mo + 4S$), und von welcher es keine entsprechende Sauerstoffverbindung des Molybdäns giebt. Diese Salze haben alle eine dunkelgelbe oder rothe Farbe und krystallisiren selten. Sie sind im Wasser unauflöslich, mit Ausnahme der mit alkalischer Base; diese letzteren sind zwar auch in kaltem Wasser fast unauflöslich, doch lösen sie sich in kochen-

dem Wasser vollständig auf und setzen sich beim Erkalten nicht wieder aus der Auflösung ab. Die Auflösung hat eine tief rothe Farbe. Säuren entwickeln aus diesen Salzen Schwefelwasserstoffgas, und scheiden flockiges, schön dunkelrothes Schwefelmolybdän aus ihnen ab.

Die wolframschwefligen Schwefelsalze, Sulphowolframiate, enthalten ein der Wolframsäure entsprechendes Schwefelwolfram (W + 3S). Die auflöslichen wolframschwefligen Schwefelsalze haben eine gelbe oder rothe Farbe. Die Auflösungen derselben zersetzen sich sehr langsam an der Luft, und können bei gelinder Wärme an offener Luft zur Krystallisation abgedampft werden. Bleiben die Auflösungen längere Zeit der Luft ausgesetzt, so wird die Farbe derselben allmälig heller; es scheidet sich dann Schwefelwolfram und Schwefel ab, während ein wolframsaures und ein schwefelsaures Salz aufgelöst bleibt. Wenn die Flüssigkeit überschüssige Base enthält, geschieht die Zersetzung sehr rasch.

Von den vanadinschwefligen Schwefelsalzen, Sulphovanadate, die das der Vanadinsäure entsprechende Schwefelvanadin (V + 3S) enthalten, sind die mit alkalischen Schwefelbasen leichtlöslich, die mit den Schwefelbasen der alkalischen Erden schwerlöslich, und die mit den übrigen Schwefelmetallen unlöslich. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, ihre Lösung in Wasser ist braun; Alkohol fällt sie aus derselben. Aus der wässerigen Auflösung wird von verdünnten Säuren aus ihnen dunkelbraunes Schwefelvanadin gefällt.

Vanadinichtschweflige Schwefelsalze, Sulphovanadite, enthalten die niedrigere Schwefelungsstufe des Vanadins (V + 2S). Die mit alkalischer Schwefelbase sind im Wasser löslich; die Auflösung hat eine sehr schöne purpurrothe Farbe. Man erhält dieselbe, wenn man Schwefelwasserstoffgas in vanadinsaures Kali leitet. Ein geringer Gehalt von fremden Metallen zerstört die schöne Farbe der Auflösung.

Die tellurschwefligen Schwefelsalze, Sulphotellurite, enthalten ein Schwefeltellur, welches der tellurichten Säure entspricht (Te + 2S). Sie lösen sich in Wasser auf, wenn sie ein Metall eines Alkali's oder einer alkalischen Erde als Schwefelbase enthalten; die Auflösungen werden an der Luft schnell zersetzt. Im trockenen Zustande halten sich diese Salze lange, aber die geringste Feuchtigkeit beschleunigt ihre Zersetzung. Das basische Schwefelmetall wird dabei in ein un-

terschweflichtsaures Salz verwandelt und das Schwefeltellur abgesetzt. Möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt, können die meisten tellurschwefligen Salze geglüht werden, ohne sich zu zersetzen. Die Salze der schwächeren Basen zersetzen sich aber beim Glühen, indem der Schwefel aus dem Schwefeltellur ausgetrieben wird, und das Tellur darauf einen Theil Schwefel aus der Schwefelbase austreibt; es bleibt dann eine metallischglänzende Metallmasse zurück, die aus Tellurmetall und Schwefelmetall besteht.

Die antimonschwefligen Schwefelsalze, Sulphantimoniate, enthalten ein Schwefelantimon, das der Antimonsäure analog zusammengesetzt ist ($Sb + 5S$), und das sie, bei Behandlung mit Säuren, unter Schwefelwasserstoffentwicklung ausscheiden. Die antimonschwefligen Schwefelsalze, welche ein alkalisches Metall oder das einer alkalischen Erde als Schwefelbase enthalten, sind in Wasser auflöslich und können krystallisirt werden; die Krystalle sind farblos oder von schwachgelblicher Farbe, und geben bei trockener Destillation keinen Schwefel. Selbst durchs Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas werden sie nicht zersetzt und kein Schwefel aus ihnen abgeschieden. Das bekannteste von ihnen ist das Natriumsalz. Erhitzt man dasselbe beim Ausschluss der Luft, so verliert es sein Krystallwasser und schmilzt, aber beim Zutritt der Luft zieht es den gröfsten Theil dieses Wassers wieder an, und zerfällt zu einem voluminösen Pulver. Bleiben die Krystalle lange der Luft ausgesetzt, so erleiden sie allmälig eine Zersetzung und werden auf der Oberfläche rothbraun von sich ausscheidendem Schwefelantimon. Aus der Auflösung wird schon durch schwache Säuren, selbst durch Kohlensäure, unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung Schwefelantimon gefällt. In Alkohol sind die im Wasser löslichen Schwefelsalze des Antimons unlöslich. Mit starker Chlorwasserstoffsäure erhitzt, lösen sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung, bis auf einen Rückstand von Schwefel, auf. Die Auflösung enthält Antimonchlorid ($SbCl^3$). Mit Chlorammonium gemengt und erhitzt, werden sie gänzlich zersetzt; enthalten sie alkalische Schwefelmetalle, so hinterlassen sie nur das alkalische Chlormetall. — Die Schwefelsalze des Antimons, die unauflöslich im Wasser sind, haben eine gelbe, oranienrothe, braune oder schwarze Farbe. Sie werden fast nur durch Salpetersäure oder Königswasser zersetzt. Beim Glühen verlieren sie Schwefel und verwandeln sich in Sulphantimonite.

Die antimonichtschwefligen Schwefelsalze, Sulphantimonite, enthalten das gewöhnliche Schwefelantimon mit dem Minimum von Schwefel (Sb + 3S). Sie sind noch nicht im reinen Zustande krystallisirt, sondern nur in Auflösungen dargestellt worden. Durch vieles Wasser wird die Auflösung zersetzt, indem sich Schwefelantimon abscheidet, und ein basisches Salz sich auflöst. Durch Kochen wird von letzterem das Schwefelantimon aufgelöst, aber beim Erkalten wieder ausgeschieden. Durchs Erhitzen verwandeln sie sich unter Abscheidung von metallischem Antimon in Sulphantimoniate. Durch starke concentrirte Chlorwasserstoffsäure werden sie unter Schwefelwasserstoffgasentwicklung beim Erhitzen vollständig aufgelöst, ohne Schwefel ungelöst zu hinterlassen. Sie kommen sehr häufig in der Natur krystallisirt vor, und bilden eine Reihe von Schwefelsalzen, die in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht sehr wichtig sind.

Die zinnschwefligen Schwefelsalze, Sulphostannate, enthalten das dem Zinnoxyd entsprechende Schwefelzinn (Sn + 2S). Die Verbindungen mit Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden sind im Wasser löslich, und können aus der Auflösung durch Alkohol gefällt werden, wobei die mit alkalischer Base eine ölartige Consistenz annehmen. Sie können, ohne sich zu zersetzen, beim Ausschluss der Luft geglüht werden.

Aufser den Schwefelverbindungen der Metalle, deren Oxyde Säuren sind, können auch Verbindungen des Schwefels mit einigen anderen Körpern Schwefelsalze mit basischen Schwefelmetallen bilden. Zu diesen gehört besonders der Schwefelwasserstoff und der Schwefelkohlenstoff.

Wasserstoffschweflige Schwefelsalze (Sulphhydrüre Sulphhydrate), sind die Verbindungen, welche der Schwefelwasserstoff mit Schwefelbasen bildet. Es können sich nur die Schwefelmetalle der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden mit dem Schwefelwasserstoff zu diesen Salzen verbinden; man erhält sie, wenn das Schwefelwasserstoffgas lange durch die Auflösungen der Alkalien oder der alkalischen Erden geleitet wird, oder wenn die Schwefelverbindungen des Baryums, Strontiums und Calciums mit weniger Wasser behandelt werden, als zu ihrer vollständigen Auflösung nothwendig ist. Das Schwefelammonium, welches als Reagens angewandt wird, gehört, wenn es gut bereitet worden ist, auch zu dieser Klasse von

Salzen, und sollte deshalb eigentlich immer wasserstoffschwefliges Schwefelammonium genannt werden. Die Verbindungen des Schwefelwasserstoffs mit den alkalischen Schwefelmetallen können beim Ausschluss der Luft geglüht werden, ohne sich zu zersetzen; das wasserstoffschweflige Schwefelbaryum und das wasserstoffschweflige Schwefelstrontium verlieren aber beim Glühen ihren Schwefelwasserstoffgehalt. Die Salze mit Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium als Base können nur in aufgelöstem Zustande erhalten werden. Die wasserstoffschwefligen Salze haben sehr viel Aehnlichkeit mit dem Schwefelmetall, welches in ihnen als Base enthalten ist, und gleichen diesem fast in jeder Hinsicht. Wie aus diesem, wird auch aus ihnen durch verdünnte Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Man kann sie nur dadurch von diesem unterscheiden, dass man zu den concentrirten Auflösungen derselben eine concentrirte neutrale Auflösung von einem Manganoxydul- oder Eisenoxydulsalz setzt; es bildet sich dann in beiden Fällen ein unlösliches Schwefelmetall, aber in den Auflösungen der wasserstoffschwefligen Salze wird dadurch zugleich eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas bewirkt, die in der Auflösung eines blofsen alkalischen Schwefelmetalls nicht stattfindet. Die Auflösungen dieser Schwefelsalze sind eigentlich farblos; sie werden aber beim Zutritt der Luft aufserordentlich leicht zersetzt, weil sich ein Theil der Schwefelbase zu einem unterschweflichtsauren Salze oxydirt, während ein anderer in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht, indem nur der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs oxydirt wird, während der Schwefel desselben sich mit der Schwefelbase verbindet. Aus diesem Grunde werden die farblosen Auflösungen bei sehr kurzer Berührung mit der Luft sogleich gelb, was namentlich beim wasserstoffschwefligen Schwefelammonium der Fall ist. Die höheren Schwefelungsstufen der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff. Man kann daher aus den Sulphhydrüren den Schwefelwasserstoff austreiben, wenn man gepulverten Schwefel in ihnen auflöst.

Kohlenschweflige Schwefelsalze, Sulphocarbonate, sind Verbindungen von Schwefelkohle ($C + 2S$) mit Schwefelbasen; der Schwefelkohlenstoff verbindet sich aber nur schwierig mit diesen. Die Salze, welche ein alkalisches Schwefelmetall als Base enthalten, haben eine gelbe Farbe, welche dunkler als die der Schwefelleber ist. Sie schmecken zuerst

kühlend und pfefferartig, und haben einen hepatischen Nachgeschmack. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen zersetzen sie sich. Die kohlenschwefligen Schwefelsalze, welche ein alkalisches Schwefelmetall als Base haben, schmelzen zuerst, und zersetzen sich dann auf die Weise, dass das basische Schwefelmetall mehr Schwefel aufnimmt, während Kohle abgeschieden wird. Die Salze, welche Schwefelmetalle der alkalischen Erden und der eigentlichen Metalle enthalten, verlieren den Schwefelkohlenstoff beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen. — Trockene kohlenschweflige Salze, so wie auch concentrirte Auflösungen derselben, erleiden nur geringe Veränderungen durch Einwirkung der Luft. Die verdünnten Auflösungen zersetzen sich sehr schnell an der Luft; selbst beim Ausschluss der Luft werden sie durch Kochen zersetzt, indem, unter Zersetzung des Wassers, ein kohlensaures Salz gebildet wird und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Die Schwefelsalze, welche Metalle von Alkalien und alkalischen Erden zur Base haben, lösen sich in Wasser auf; die anderen sind in Wasser unauflöslich, lösen sich aber in gröfserer oder geringerer Menge in den Auflösungen jener kohlenschwefligen Salze auf. Wird ein im Wasser auflösliches kohlenschwefliges Salz mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so scheidet sich ein ölartiger gelber Körper ab, der zuerst von Zeise dargestellt worden ist; dieser besteht aus einer Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff, welcher letzterer durch Zersetzung des basischen Schwefelmetalls gebildet worden ist. Anfangs sieht die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung einer gelben Milch ähnlich, und es dauert eine Weile, ehe sich der ölartige Körper ansammelt.

Aufser den angeführten Schwefelverbindungen bilden noch mehrere andere mit den basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze; diese sind indessen theils noch gar nicht dargestellt, theils noch fast gar nicht näher untersucht worden, weshalb ihre Eigenschaften hier nicht näher angeführt werden können. Im Allgemeinen kann man zwar annehmen, dass ein in Wasser unlösliches Schwefelmetall, wenn es im frisch gefällten Zustande sich in einem Ueberschuss von Schwefelammonium leicht auflöst, mit basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze bilden kann; es finden jedoch mehrere Ausnahmen hiervon Statt. Auch die Auflöslichkeit eines gefällten unlöslichen Schwefelmetalls in einer Auflösung von Kalihydrat zeigt schon die Fähigkeit desselben, mit basischen Schwefelmetallen Schwefelsalze zu bilden.

Gewöhnlich lösen sich alle die Schwefelmetalle, welche in einem Ueberschuss von Schwefelammonium auflöslich sind, auch in einer Auflösung von Kalihydrat auf, während alle basischen Schwefelmetalle darin ganz unauflöslich sind, wenn auch die Oxyde dieser Metalle sich mit Leichtigkeit darin auflösen, wie dies z. B. bei dem Schwefelzink und dem Zinkoxyde der Fall ist. Wird ein Schwefelmetall in einer Auflösung von Kalihydrat aufgelöst, so oxydirt sich ein Theil des Metalls auf Kosten des Kali's, und das entstandene saure Oxyd verbindet sich mit dem nicht reducirten Theil des Kali's zu einem Kalisalz, während das entstandene Kalium sich mit dem Schwefel, dessen Metall oxydirt worden ist, zu Schwefelkalium vereinigt und mit dem unzersetzten Theil des Schwefelmetalls ein auflösliches Schwefelsalz bildet. Die Auflösung in Kali enthält also, aufser dem entstandenen Schwefelsalz, auch immer ein Sauerstoffsalz, das sich manchmal als schwerlösliches Salz aus der Auflösung abscheidet. Setzt man eine verdünnte Säure im Ueberschuss zu einer solchen Auflösung eines Schwefelmetalls in einer Auflösung von Kali, so wird das Schwefelmetall wieder gefällt, und es entwickelt sich dabei kein Schwefelwasserstoffgas; die Säure verbindet sich dann mit dem Kali, und das vorher entstandene Schwefelkalium wird durch das Metalloxyd in Schwefelmetall und in Kali verwandelt.

Auch in einem Ueberschuss einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron sind einige Schwefelmetalle, wie Schwefelarsenik, Schwefelantimon u. s. w., auflöslich; es entstehen hierbei dieselben Producte, wie bei der Auflösung in reinem Kali, und es entweicht keine Kohlensäure, da zweifach-kohlensaures Alkali gebildet wird. Das Schwefelantimon im Minimum von Schwefel löst sich jedoch nur beim Kochen in Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron auf, und der gröfste Theil des im entstandenen Schwefelkalium oder Schwefelnatrium aufgelösten Schwefelantimons scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder aus, weil es in der Kälte weniger auflöslich darin ist. — Auch Ammoniak und selbst kohlensaures Ammoniak löst einige Schwefelmetalle, namentlich Schwefelarsenik leicht, auf.

Die meisten im Wasser auflöslichen Salze, welche aus einer alkalischen Base und einer metallischen Säure bestehen, die sich durch Schwefelwasserstoffgas in ein in Wasser unlösliches Schwefelmetall zersetzen, werden, wenn dieses Gas durch ihre Auflösungen geleitet wird, in Schwefelsalze verwandelt

und bleiben als solche im Wasser aufgelöst. Wird zu der Auflösung verdünnte Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs gesetzt, so scheidet sich das unlösliche Schwefelmetall aus, während Schwefelwasserstoffgas entweicht.

Wegen der grofsen Wichtigkeit, bei chemischen Untersuchungen das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefelammoniums gegen die Auflösungen der verschiedenen Metalloxyde genau zu kennen, soll hier noch eine Uebersicht davon gegeben werden.

Erste Abtheilung. Metalloxyde, die nicht aus ihren durch starke verdünnte Säuren sauer gemachten Auflösungen, sondern nur aus alkalischen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, und aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können:

Manganoxydul, so wie auch die höheren Oxydationsstufen des Mangans.
Eisenoxydul und Eisenoxyd.
Zinkoxyd.
Kobaltoxyd.
Nickeloxyd.
Uranoxyd und Uranoxydul.

Aus neutralen Auflösungen werden durch Schwefelammonium noch folgende Metalloxyde, aber nicht als Schwefelmetalle, sondern als Oxyde, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, gefällt:

Thonerde.
Beryllerde.
Thorerde.
Yttererde, Terbinerde und Erbinoxyd.
Ceroxydul, Ceroxyd, Lanthanoxyd und Didymoxyd.
Zirconerde.
Titansäure.
Tantalsäure.
Pelopsäure.
Niobsäure.
Chromoxyd.

Die Auflösungen der reinen Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelt, bleiben aber als solche oder als wasserstoffschweflige Schwefelsalze aufgelöst. Die neutralen Auflösungen der

Salze der Alkalien und der alkalischen Erden werden durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium nicht verändert.

Zweite Abtheilung. Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden können.

Erste Unterabtheilung. Metalloxyde, die zu gleicher Zeit aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, und aus ihren neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden können, und deren Schwefelmetalle in einem Ueberschuss von Schwefelammonium unlöslich sind:

Cadmiumoxyd.
Bleioxyd.
Wismuthoxyd.
Kupferoxydul und Kupferoxyd.
Silberoxyd.
Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd.
Palladiumoxydul.
Rhodiumoxyd.
Osmiumoxyd.
Ruthenoxyd.

Zweite Unterabtheilung. Metalloxyde, die aus ihren sauer gemachten verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle, wiewohl oft erst nach längerer Zeit (S. 446), gefällt werden, aus neutralen oder alkalischen Auflösungen hingegen durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelammonium nicht vollständig gefällt werden können, weil sich die Schwefelmetalle dieser Oxyde in einem Ueberschuss von Schwefelammonium mehr oder weniger leicht auflösen, aus welcher Auflösung sie durch eine verdünnte Säure als Schwefelmetalle wieder gefällt werden können:

Platinoxydul und Platinoxyd.
Iridiumoxyd.
Goldoxyd.
Zinnoxydul und Zinnoxyd.
Antimonichte Säure und Antimonsäure.
Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure.
Wolframsäure.
Vanadinichte Säure und Vanadinsäure.
Tellurichte Säure und Tellursäure.

Selenichte Säure.

Arsenichte Säure und Arseniksäure.

Das Zinnoxydul gehört eigentlich zur ersten Unterabtheilung; es wird indessen von einem grofsen Ueberschuss von Schwefelammonium, da dieses immer überschüssigen Schwefel enthält, in Schwefelzinn im Maximum von Schwefel, verwandelt, und deshalb in Schwefelammonium aufgelöst (S. 242) Auch die Wolframsäure gehört eigentlich nicht hierher, da Schwefelwolfram fast nur aus seiner Auflösung in Schwefelammonium durch verdünnte Säuren, und nicht aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden kann (Seite 320). Auch die Vanadinsäure und das Vanadinoxyd können eigentlich nur aus ihren Auflösungen in Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure als Schwefelvanadin gefällt werden (Seite 341 und 337).

Zu dieser Klasse von Oxyden können die nicht gerechnet werden, in deren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas eine Desoxydation, und daher ein Absatz von Schwefel bewirkt wird, wie in den Auflösungen des Eisenoxyds, der Chromsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und der schweflichten Säure.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass die Auflösungen der Chlor-, Brom-, Jod- und Fluormetalle sich gegen Schwefelwasserstoff eben so verhalten, wie die Auflösungen der entsprechenden Oxyde.

Die Schwefelmetalle haben alle ein ausgezeichnetes Verhalten vor dem Löthrohr. Wenn sie auf der Kohle in der äufseren Flamme oder in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme erhitzt werden, so entwickeln sie alle schweflichte Säure, die sehr leicht durch den Geruch erkannt werden kann. Erhitzt man sie in einer offenen Glasröhre und schiebt ein befeuchtetes Lackmuspapier in den oberen Theil der Röhre, so wird dies geröthet, wenn die Menge der sich entwickelnden schweflichten Säure auch nur gering ist. Man muss dies besonders bei Untersuchung solcher Substanzen nicht unterlassen, welche Schwefelantimon enthalten, da dann bisweilen der schwache Geruch der antimonichten Säure den der schweflichten Säure weniger bemerkbar machen könnte. — Oft wird dabei auch Schwefel sublimirt, oft aber auch nicht; dies hängt meistentheils von der mehr oder weniger geneigten Lage der Glasröhre während der Erhitzung ab. — Gegen eine Perle von Kieselsäure und Soda verhalten sich Substanzen, welche Schwe-

felmetalle enthalten, wie dies weiter unten bei den schwefelsauren Salzen gezeigt werden wird; wenn indessen das mit dem Schwefel verbundene Metall diese Perle färben sollte, so kann man sich durch das Löthrohr dadurch ganz unzweideutig von der Gegenwart des Schwefels überzeugen, dass man die Substanz auf Kohle mit Soda schmelzt, und das mit einem Messer ausgeschnittene Stück der Kohle, welches die geschmolzene Probe enthält, auf Silberblech legt, auf welchem man sie befeuchtet; bei Gegenwart eines Schwefelmetalles entsteht ein schwarzer oder dunkelgelber Fleck auf dem Silber. Besser ist es oft, hierzu statt reiner Soda eine Mengung von einem Theil Borax mit zwei Theilen Soda anzuwenden, und mit diesem Gemenge das Schwefelmetall, oder ein Metall, in welchem man eine kleine Menge von Schwefelmetall vermuthet, auf Kohle zu schmelzen. Der Zusatz von Borax hat den Vortheil, dass das entstandene Schwefelnatrium nicht in die Kohle geht, sondern eine von der Kohle leicht zu trennende Masse bleibt. Es ist in diesen Fällen das aufgelöste Schwefelnatrium, welches auf Silber Schwefelsilber bildet. Doch ist zu bemerken, dass Selenmetalle, selenichtsaure und selensaure Salze mit Soda geschmolzen sich ganz ähnlich verhalten (S. 423 und S. 427).

Wenn bei der Untersuchung der Schwefelmetalle vor dem Löthrohr der Hauptzweck ist, das Metall zu entdecken, so muss man in den meisten Fällen zuerst durch Rösten den Schwefel so gut wie möglich fortzubrennen suchen. Von den in der Natur vorkommenden Schwefelmetallen wählt man deshalb dünne Scheiben, welche von der Luft besser durchdrungen werden, und sucht die runden und dicken zu vermeiden. Im Anfange giebt man auch ein schwaches Feuer, damit die Masse nicht schmilzt; wenn die Masse aber dennoch geschmolzen ist, so thut man besser, ein anderes Probestückchen zu wählen, oder die geschmolzene Masse zu pulvern. Nachdem die Röstung bis zu einem gewissen Grade geschehen ist, schmelzen gewisse Schwefelmetalle nicht mehr, und man kann dann ein stärkeres Feuer geben, um das schwefelsaure Salz, das sich gewöhnlich beim Rösten bildet, zu zerstören. Die Röstung geschieht recht gut auf Kohle.

Einige Schwefelmetalle geben, wenn sie auf Kohle geröstet werden, Beschläge auf der Kohle, besonders wenn sie stärker erhitzt werden, als es zum Rösten nothwendig ist. Es ist dies der Fall beim Schwefelblei, Schwefelwismuth, Schwefelzinn, Schwe-

felcadmium und Schwefelzink. Erstere beide bilden, auf Kohle geschmolzen, zwei verschiedene Beschläge, so wohl bei Anwendung der Reductionsflamme als auch in der Oxydationsflamme. Der flüchtigste davon hat eine weifse Farbe, und besteht aus schwefelsaurem Oxyd; der weniger flüchtige ist gelb, und besteht aus Oxyd. Schwefelantimon giebt schon bei geringer Hitze einen weifsen Beschlag auf Kohle.

Erst wenn die Röstung vollendet ist, kann man sich mit Vortheil der Reactionen der Flüsse bedienen. Besonders aber muss aller Schwefel so viel als möglich entfernt worden sein, wenn die entstandenen Metalloxyde durch Soda reducirt werden sollen, weil sonst wieder Schwefelmetalle gebildet werden, die man nicht so gut wie die Metalle selbst erkennen kann, oder die von dem entstandenen Schwefelnatrium aufgelöst und beim Waschen mit Wasser fortgeführt werden (Berzelius).

Die Schwefelmetalle sind beim Ausschluss der Luft feuerbeständig, wenn die in ihnen enthaltenen Metalle nicht flüchtig sind. Die flüchtigen Metalle hingegen bilden flüchtige Schwefelmetalle, doch scheinen diese oft nicht ganz so flüchtig wie die in ihnen enthaltenen Metalle zu sein, wie Schwefelquecksilber, Schwefelarsenik und Schwefelselen.

Durchs Glühen beim Ausschluss der Luft verlieren mehrere höhere Schwefelungsstufen der Metalle einen Theil ihres Schwefels, und verwandeln sich in niedrigere Schwefelungsstufen; es ist jedoch schwer, so vollständig allen überschüssigen Schwefel abzutreiben, dass die niedrige Schwefelungsstufe sehr rein zurückbleibt. Von dieser Art sind die höheren Schwefelungsstufen des Eisens (Schwefelkies), des Kupfers, des Zinns (Musivgold) und des Antimons. — Aber auch mehrere Schwefelmetalle, welche durchs Erhitzen beim vollständigen Ausschluss der Luft keinen Schwefel verlieren würden, verlieren, wenn sie in einem kleinen Glaskölbchen, oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme geglüht werden, eine kleine Menge Schwefel, welche sich in den kälteren Theilen der Glasröhre absetzt, weil in der Glasröhre der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten werden kann, und der Sauerstoff derselben einen kleinen Theil des Schwefels aus dem Schwefelmetall austreibt.

Durch Glühen beim Zutritt der Luft werden die meisten Schwefelmetalle in basisch schwefelsaure Oxyde verwandelt. Wie sich die zusammengesetzten Schwefelmetalle (Schwefel-

salze) bei höherer Temperatur verhalten, ist schon oben gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle gleichen sich im Aeufsern nicht sehr. Einige von denen, die in der Natur vorkommen, haben metallischen Glanz, wie Metalle selbst, anderen fehlt er. Die, welche künstlich auf nassem Wege hervorgebracht werden, haben bei ganz gleicher Zusammensetzung oft sogar eine ganz andere Farbe, als die, welche in der Natur vorkommen, und die, welche auf trockenem Wege dargestellt werden. Das in der Natur vorkommende, und das auf trockenem Wege bereitete Schwefelantimon hat eine schwarze Farbe und metallischen Glanz, während das auf nassem Wege gebildete von rother Farbe und ohne metallischen Glanz ist; das natürlich vorkommende und künstlich durch Sublimation erhaltene Schwefelquecksilber ist roth, das auf nassem Wege erzeugte schwarz.

Viele von den künstlich auf nassem Wege bereiteten Schwefelmetallen, besonders viele von denen, welche aus neutralen oder alkalischen Auflösungen durch Schwefelammonium gefällt worden sind, oxydiren sich aufserordentlich leicht beim Zutritt der Luft, was bei denen, die in der Natur vorkommen und die auf trockenem Wege dargestellt worden sind, nicht oder wenigstens lange nicht so leicht der Fall ist. Aus diesem Grunde färbt sich das durch Schwefelammonium gefällte schwarze Schwefeleisen auf dem Filtrum rothbraun (S. 119), das Schwefelmangan braun oder braunschwarz (S. 80).

Der Schwefelwasserstoff ist so leicht durch den Geruch zu entdecken, dass man zu seiner Entdeckung kaum eines anderen Mittels bedarf, selbst wenn die Menge desselben nur gering ist. Man kann sonst zu der Auflösung des Schwefelwasserstoffs in Wasser eine Metalloxydauflösung, am besten eine Bleioxydauflösung, setzen, um sich durch die Fällung des Schwefelmetalls von der Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu überzeugen; eben so kann man sie auch an der Bräunung eines mit einer essigsauren Bleioxydauflösung getränkten Papiers erkennen. Wenn man Spuren von Schwefelwasserstoffgas in einem Gasgemenge vermuthet, so hängt man das mit Bleioxydauflösung getränkte Papier in dem Gase auf. — Die Schwefelmetalle lassen sich schon leicht durch das Löthrohr erkennen.

Unterschweflichte Säure (dithionichte Säure) $2S + 2O$.

Diese Säure ist in ihrem reinen Zustande, und auch in ihrer Verbindung mit Wasser noch unbekannt, da, wenn man sie in ihren Salzen von der Base durch eine stärkere Säure zu trennen sucht, sie sich sehr bald zu zersetzen anfängt.

Die Verbindungen dieser Säure mit den meisten Basen sind in Wasser leicht auflöslich. Nur wenige Salze der unterschweflichten Säure sind sehr schwerlöslich, wie z. B. die unterschweflichtsaure Baryterde. Aufser den Salzen, welche Alkalien und alkalische Erden als Basen enthalten, lassen sich nur wenige andere einfache unterschweflichtsaure Salze darstellen, da die Neigung, sich zu zersetzen, besonders bei den metallischen Salzen der unterschweflichtsauren Säure sehr grofs ist. Aber viel beständiger sind die Doppelsalze, welche ein Alkali und ein Metalloxyd zugleich als Basen enthalten.

Wenn man zu den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze eine Säure setzt, so bleiben sie in den ersten Augenblicken klar, besonders wenn sie und die Säuren sehr verdünnt sind. Bald aber werden sie trübe, und durch sich ausscheidenden Schwefel milchicht, während sich zugleich ein Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. Die Zersetzung der unterschweflichten Säure durch eine Säure erfolgt anfänglich rasch, und bedeutend schneller, wenn das Ganze erwärmt wird, aber die vollständige Zersetzung derselben in Schwefel und in schweflichte Säure ist bei nicht zu kleinen Mengen selbst nach einem Zeitraum von einigen Wochen noch nicht vollendet, und noch nach dieser Zeit enthält die vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit kleine Mengen von unzersetzter unterschweflichter Säure. — Der durch verdünnte Säuren aus den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze ausgeschiedene Schwefel ist, nachdem er nicht mehr in der Flüssigkeit suspendirt ist, sondern sich abgeschieden hat, immer deutlich von gelber Farbe, auch bei kleinen Mengen. Die meisten Säuren verhalten sich in dieser Hinsicht gleich, nur Essigsäure scheidet aus den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze den Schwefel von weifser Farbe ab, die er auch nach dem Kochen der Flüssigkeit behält. Kohlensäuregas, durch die Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze lange Zeit hindurch geleitet, zersetzt dieselben nicht.

Wenn man die unterschweflichtsauren Salze in fester Form mit Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure betröpfelt, so entwickelt sich unter Brausen schweflichtsaures Gas, das durch seinen Geruch sehr deutlich wahrgenommen werden kann. Geschieht die Befeuchtung auf einem Silberblech, so wird nach längerer Zeit die Stelle des Silbers, wo die befeuchtete Masse lag, geschwärzt.

Sehr verdünnte Salpetersäure bewirkt in den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze eine Abscheidung des Schwefels von gelber Farbe. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die unterschweflichte Säure in ihren Salzen beim Kochen zu Schwefelsäure, und hat sich bei der Oxydation kein Schwefel ausgeschieden, so ist doppelt so viel Schwefelsäure gebildet worden, als zur Sättigung der Base, mit welcher die unterschweflichte Säure verbunden war, zu einem neutralen Salze nothwendig ist.

Durchs Kochen werden die Auflösungen der meisten unterschweflichtsauren Salze nicht zersetzt. Die Auflösung der unterschweflichtsauren Kalkerde wird durchs Kochen in schweflichtsaure Kalkerde und in Schwefel zerlegt. — In Alkohol sind die unterschweflichtsauren Salze unlöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes einen Niederschlag hervor, der im ersten Augenblick weifs ist und aus unterschweflichtsaurem Silberoxyd besteht. Er wird indessen bald gelblich, braun, und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze erhitzt wird. Der schwarze Niederschlag ist Schwefelsilber; in der davon getrennten Flüssigkeit ist die Hälfte des Schwefels der unterschweflichten Säure als Schwefelsäure enthalten; es wird daher in ihr durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde ein starker Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt. — Hat man zu einer Auflösung einer bedeutenden Menge von salpetersaurem Silberoxyd nur sehr wenig von der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes gesetzt, so wird der Niederschlag auch nach langer Zeit nur braun, nicht schwarz, und er bleibt auch nach dem Kochen der Flüssigkeit braun. Durch ein Uebermaafs einer Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes hingegen wird der Niederschlag des unterschweflichtsauren Silberoxyds, wenn er sich noch nicht zersetzt hat, vollkommen aufgelöst; die Auflösung, welche ein Doppelsalz von unterschweflichtsaurem Silberoxyd mit dem angewandten unterschweflichtsauren Salze enthält, und einen sü-

ſsen Geschmack besitzt, bleibt auch nach längerem Kochen klar, und lässt kein Schwefelsilber fallen. Setzt man aber zu derselben eine Säure hinzu, so wird in verdünnten Flüssigkeiten ebenfalls anfangs keine Fällung erzeugt; nach einiger Zeit aber bildet sich ein weiſslicher Niederschlag, der bald seine Farbe verändert, und endlich, besonders schnell durchs Kochen in schwarzes Schwefelsilber sich verwandelt. Selbst Chlorsilber wird durch Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung nicht abgeschieden; sie bleibt anfangs klar, dann aber erfolgt die Veränderung, wie durch andere Säuren. — Die Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes löst frisch gefälltes Chlorsilber in groſser Menge auf, welche Auflösung auf der Bildung des erwähnten Doppelsalzes beruht, dessen Silberoxyd durch Auflösungen von Chlormetallen nicht gefällt wird. Setzt man daher zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Auflösung von Chlornatrium oder von Chlorkalium, so wird das dadurch entstandene Chlorsilber vollständig von einer Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes aufgelöst. Weder durch langes Stehen noch durchs Kochen erzeugt sich in dieser Auflösung schwarzes Schwefelsilber, wohl aber wenn man eine verdünnte Säure hinzufügt, und dann besonders schnell beim Kochen. — Setzt man zu der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds eine Auflösung von Jodkalium, so wird auch das entstandene Jodsilber von der Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes aufgelöst. Es ist indessen das Jodsilber darin schwerlöslicher als das Chlorsilber. Uebrigens wird auch durch Säuren aus der Auflösung ein weiſser oder gelblicher Niederschlag gefällt, der sich von selbst, besonders schnell durchs Kochen, in schwarzes Schwefelsilber verwandelt.

Durch dieses Verhalten der unterschweflichtsauren Salze gegen eine Silberoxydauflösung können in anderen durch sie verunreinigten Salzen auch die kleinsten Spuren derselben entdeckt werden. So enthält das kohlensaure Natron bisweilen kleine Mengen von unterschweflichtsaurem Natron, die man leicht findet, wenn man die Auflösung desselben mit verdünnter reiner Salpetersäure übersättigt, und dann sogleich etwas von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügt. Bei Gegenwart der kleinsten Menge von unterschweflichter Säure scheidet sich dann nach längerer Zeit etwas braunschwarzes Schwefelsilber aus.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid in groſser Menge zu der Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes ge-

setzt, bewirkt in derselben einen weifsen Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, und weder durch langes Stehen, noch durchs Kochen seine weifse Farbe verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid. (S. 182.) Die von der Fällung getrennte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, und giebt daher einen starken Niederschlag, wenn eine Auflösung von Chlorbaryum hinzugefügt wird. Wird hingegen die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes in einem Uebermaafse zu der Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag von unterschweflichtsaurem Quecksilberoxyd. Derselbe wird aber bald gelb, braun und endlich schwarz, was besonders schnell geschieht, wenn das Ganze gekocht wird; der schwarze Niederschlag ist Schwefelquecksilber, die über demselben stehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. In einem noch gröfseren Uebermaafse des unterschweflichtsauren Salzes ist der Niederschlag des unterschweflichtsauren Quecksilberoxyds auflöslich; durchs Kochen aber wird aus der Auflösung schwarzes Schwefelquecksilber gefällt.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid macht die Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze stark alkalisch, bewirkt aber auch nach langem Stehen in ihnen keinen Niederschlag, sowohl wenn das Cyanid, als auch wenn die Salze im Uebermaafs hinzugesetzt worden sind. Auch nach langem Kochen setzt sich nur eine unbedeutende Menge eines schwarzen Niederschlags von Schwefelquecksilber ab. Fügt man aber zu einer erhitzten Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes, zu welcher man Quecksilbercyanid gesetzt hat, einige Tropfen von einer Säure und fährt mit dem Erhitzen fort, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber. Häufig ist derselbe zuerst gelb, durch längeres Kochen wird er aber schwarz.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber im Minimum von Schwefel hervor, sowohl wenn erstere Auflösung, als auch wenn letztere Auflösung im Uebermaafs vorhanden war.

Eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes oder von Kupferchlorid erzeugt in den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze keine Fällung. Durch sehr langes Stehen indessen

zeigt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag; aus der Kupferchloridauflösung fällt zugleich Kupferchlorür. Wird hingegen die gemischte Auflösung gekocht, so bildet sich sehr bald ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer; die darüber stehende Flüssigkeit enthält Schwefelsäure.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt in den Auflösungen der unterschweflichtsauren Salze einen weifsen Niederschlag von unterschweflichtsaurem Bleioxyd. Wird derselbe längere Zeit mit der Flüssigkeit gekocht, so färbt er sich durch entstehendes Schwefelblei schwarz. In einem grofsen Uebermaafs des unterschweflichtsauren Salzes ist das unterschweflichtsaure Bleioxyd auflöslich. In dieser Auflösung wird durchs Kochen keine Ausscheidung von Schwefelblei bewirkt; auch wird in ihr durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kali kein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd selbst nicht durchs Erhitzen der Flüssigkeit erzeugt.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt einen weifsen Niederschlag von unterschweflichtsaurer Baryterde, der aber in sehr vielem Wasser, besonders in kochendem auflöslich ist, und sich dadurch von schwefelsaurer Baryterde unterscheidet.

Setzt man zu der Auflösung einer sehr kleinen Menge eines unterschweflichtsauren Salzes etwas Zinnchlorür, so bildet sich nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag von Schwefelzinn. Man kann hierdurch so kleine Spuren von einem unterschweflichtsauren Salze erkennen, wie sie wohl nicht durch andere Reagentien gefunden werden können.

Werden die unterschweflichtsauren Salze beim Ausschluss der Luft geglüht, so werden sie zersetzt. Die, welche ein feuerbeständiges Alkali zur Base haben, verwandeln sich in eine Mengung von schwefelsaurem Alkali und von Schwefelmetall; die mit einer alkalischen Erde als Base entwickeln etwas Schwefelwasserstoffgas und Schwefel, und hinterlassen einen Rückstand von einem schwefelsauren Salze und von Schwefelmetall, der auch oft eine nicht unbedeutende Menge von einem schweflichtsauren Salze enthält. Die unterschweflichtsauren Salze, welche ein Metalloxyd enthalten, zersetzen sich durch Glühen gewöhnlich in Schwefelmetall, indem Schwefel und schweflichte Säure entweichen.

In schmelzendes salpetersaures Kali gebracht, entwickeln die unterschweflichtsauren Salze dunkelgelbe salpetrichtsaure

Dämpfe. Da die meisten unterschweflichtsauren Salze viel Krystallwasser enthalten, so entsteht dadurch ein starkes Schäumen.

Wenn ein unterschweflichtsaures Salz gemeinschaftlich mit einem Schwefelmetall vorkommt, so ist oft, namentlich in Auflösungen, die Gegenwart des Salzes etwas schwer zu entdecken. Es ist dies der Fall, wenn Schwefel in Auflösungen der Hydrate der Alkalien durchs Kochen aufgelöst worden ist. Durch Alkohol kann indessen das alkalische Schwefelmetall aufgelöst werden, während das unterschweflichtsaure Alkali darin ungelöst zurückbleibt und weiter untersucht werden kann. In verdünnten wässerigen Auflösungen muss das aufgelöste Schwefelmetall durch eine Auflösung von essigsaurem oder salpetersaurem Zinkoxyd zersetzt, und Schwefelzink abgeschieden werden, worauf in der getrennten Flüssigkeit die unterschweflichte Säure zu entdecken ist.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die unterschweflichtsauren Salze gegen Reagentien ähnlich den schwefelsauren Salzen, von denen weiter unten ausführlich die Rede sein wird.

Die unterschweflichtsauren Salze zeichnen sich also durch ihr Verhalten gegen Säuren, so wie auch durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd- und Quecksilberauflösungen so aus, dass sie nicht gut mit anderen Säuren verwechselt werden können.

Pentathionsäure, 5S + 5O.

Sie entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf eine Auflösung von schweflichter Säure, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel, der milchicht in der Auflösung der Säure suspendirt bleibt und schwer durch Filtration zu trennen ist.

Die Auflösung der Säure, welche sich bei gelinder Temperatur bis zu dem specif. Gewicht 1,37 concentriren lässt, röthet das Lackmuspapier stark, schmeckt sauer und bitter zugleich, und kann lange, ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden. Durchs Kochen wird sie zerlegt; es entweicht zuerst Schwefelwasserstoffgas, dann Schweflichtsäuregas, und es bleibt Schwefelsäure zurück, welche durch ausgeschiedenen Schwefel trübe ist. (Wackenroder.)

Durch verdünnte Säuren, z. B. durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure wird die Pentathionsäure nicht getrübt; eben so we-

nig die Auflösung ihrer Salze, namentlich die der pentathionsauren Baryterde, welche fast das einzige pentathionsaure Salz ist, das man dargestellt hat. Auch wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt wird, erfolgt keine Trübung. Verdünnte Schwefelsäure bringt in dieser Auflösung nur eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde, aber sonst keine Veränderung hervor. Concentrirte Schwefelsäure aber zersetzt die Auflösung unter Absetzung von Schwefel. Verdünnte Salpetersäure trübt die Auflösung in der Kälte ebenfalls nicht; nach längerem Stehen erfolgt aber ein Absatz von Schwefel, und eine Baryterdeauflösung giebt in der Flüssigkeit eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Durch Erhitzen erfolgt unter Entwicklung von rothen Dämpfen diese Zersetzung sehr schnell.

Mit den meisten Basen bildet die Pentathionsäure im Wasser auflösliche Verbindungen; nur durch wenige Salzauflösungen wird die Säure oder die Auflösung des Baryterdesalzes getrübt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sogleich einen gelben Niederschlag, der von selbst nach einiger Zeit braun wird. Er besteht aus Schwefelsilber und Schwefel; in der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Hat man zu einer grofsen Menge der Säure oder der Auflösung der pentathionsauren Baryterde nur wenig von einer salpetersauren Silberoxydauflösung hinzugefügt. so wird der Niederschlag schwarz, metallisch glänzend, und bildet Blättchen.

Setzt man zu der Auflösung der pentathionsauren Baryterde eine Auflösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen weifsen Niederschlag. Hat man viel von der Auflösung der Pentathionsäure oder von dem Baryterdesalze derselben zu einer geringen Menge der Quecksilberchloridauflösung gesetzt, so wird der Niederschlag grauschwarz, und besteht aus Schwefelquecksilber und Schwefel. Im umgekehrten Falle hingegen, bei einem Ueberschusse der Quecksilberchloridauflösung bleibt der Niederschlag auch nach langer Zeit weifs, und besteht aus Schwefel und einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber (Seite 182). In beiden Fällen aber giebt die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit durch Hinzufügung von Chlorbaryumauflösung eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid, im Uebermaafs hinzugefügt, erzeugt in der Auflösung der pentathionsauren Ba-

ryterde zuerst einen weifsen Niederschlag, der aber durch längeres Stehen ganz schwarz wird. Bei einem Uebermaafs der pentathionsauren Baryterde bleibt der geringe Niederschlag auch nach längerer Zeit in der Kälte weifs, durchs Kochen aber entsteht dann ein schwarzer Niederschlag. Er besteht in beiden Fällen aus Schwefelquecksilber, gemengt mit schwefelsaurer Baryterde.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt in geringer Menge einen gelben Niederschlag, der auch bei längerem Stehen gelb bleibt. Ist aber ein Uebermaafs derselben hinzugefügt worden, so wird bei längerem Stehen der gelbe Niederschlag weifs.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bringt in der Auflösung der pentathionsauren Baryterde in der Kälte nur eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde hervor. Beim Kochen aber erzeugt sich ein schwarzer Niederschlag.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt eine weifse Fällung.

Eine Auflösung von Zinnchlorür erzeugt anfangs keine Veränderung; nach einiger Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag ab.

Die pentathionsauren Salze, von denen man eigentlich vorzüglich nur das Baryterdesalz kennt, haben also die meiste Aehnlichkeit mit den unterschweflichtsauren Salzen; die Säuren beider Salze haben auch dieselbe procentische Zusammensetzung. Obgleich die pentathionsauren Salze weit leichter zersetzt werden, als die unterschweflichtsauren Salze, so kann doch die Säure der ersteren in ihrer Auflösung in Wasser dargestellt werden, was bei der letzteren nicht möglich ist, und dies bildet den Hauptunterschied von ihr und der unterschweflichten Säure.

Tetrathionsäure, 4S + 5O.

Sie wird durch Einwirkung von Jod auf unterschweflichtsaure Salze hervorgebracht, wobei neben einem Jodmetall ein tetrathionsaures Salz entsteht. Die freie Säure ist farblos und geruchlos, stark sauer und von gröfserer Beständigkeit als die Pentathionsäure. Sie wird durch Säuren in der Kälte nicht zersetzt; aber bei längerem Kochen zerlegt sie sich im concen-

trirten Zustande in schweflichte Säure, welche entweicht, während Schwefelsäure zurückbleibt und Schwefel sich ausscheidet. Salpetersäure zersetzt sie in der Kälte nicht, auch nicht nach langem Stehen; erhitzt man sie aber damit, so scheidet sich unter plötzlicher Entwicklung von rothen Dämpfen Schwefel ab. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure zersetzen die verdünnte Auflösung der Säure auch nicht beim Kochen, wohl aber concentrirte Schwefelsäure unter Absetzung von Schwefel. (Fordos und Gélis.)

Die Tetrathionsäure bildet mit den meisten Basen Verbindungen, welche im Wasser löslich sind. In den Auflösungen derselben wird durchs Zusetzen von Säuren die Tetrathionsäure nicht zersetzt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt mit der Tetrathionsäure und den Auflösungen der Salze derselben einen Niederschlag von gelber Farbe, welcher nach einiger Zeit von selbst braun wird; durchs Kochen wird er sogleich schwarzbraun. Er besteht aus Schwefelsilber und Schwefel; in der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch salpetersaure Baryterde ein starker Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde hervorgebracht.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid im Uebermaafs zur Tetrathionsäure hinzugefügt, giebt eine gelbliche Fällung, welche aber von selbst nach einiger Zeit weifs wird und sich beim Kochen nicht verändert. Sie besteht aus Schwefel und einer Verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid. Bei einem Uebermaafs von Tetrathionsäure entsteht ein weifser Niederschlag, der gelblich und durchs Kochen schwarzgrau wird, und aus Schwefelquecksilber und Schwefel besteht. — In beiden Fällen geben die getrennten Flüssigkeiten mit Chlorbaryumauflösung einen starken Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid, im Ueberschuss hinzugefügt, erzeugt einen weifsen Niederschlag, der von selbst nach längerer Zeit schwarz wird. Bei einem Ueberschuss der Tetrathionsäure setzt sich in der Kälte nach und nach eine schmutzig gelbe Fällung ab, die aber beim Kochen ebenfalls schwarz wird, und aus Schwefelquecksilber, gemengt mit Schwefel, besteht. In beiden Fällen ist in der Flüssigkeit freie Schwefelsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilber-

oxydul im Uebermaafs hinzugefügt bringt eine gelbe Fällung hervor, welche durchs Stehen weifs und auch durch Kochen nicht verändert wird. Ist die Tetrathionsäure im Uebermaafs, so ist der Niederschlag dunkler gelb, und wird bei längerem Stehen schwarz.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugt in der Kälte in der Auflösung der Tetrathionsäure keine Fällung. Durchs Kochen entsteht aber ein brauner Niederschlag, und zwar leichter, wenn die Säure vorher durch Kali gesättigt worden ist.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem grofsen Uebermaafs der Bleioxydauflösung ganz auflöslich ist.

Eine Auflösung von Zinnchlorür bewirkt anfangs keine Veränderung. Nach einiger Zeit entsteht ein brauner Niederschlag, der mit der Zeit gelb wird.

Die Tetrathionsäure hat also in ihren Salzen sehr viel Aehnlichkeit mit der unterschweflichten Säure, von der sie sich aber dadurch wesentlich unterscheidet, dass sie in ihrem freien Zustande in ihrer Auflösung in Wasser nicht zersetzt wird. Sie ist von gröfserer Beständigkeit als die Pentathionsäure.

Trithionsäure, 3S + 5O.

Das Kalisalz dieser Säure, welche von grofser Unbeständigkeit ist, wird erzeugt, wenn eine gesättigte Auflösung von zweifach-schweflichtsaurem Kali mit gepulvertem Schwefel an einem heifsen Orte, dessen Temperatur aber nicht bis zum Kochpunkt des Wassers steigen, und selbst kaum 80° C. erreichen darf, behandelt wird. Man erhält es auch, wenn man schweflichte Säure in eine concentrirte Auflösung von unterschweflichtsaurem Kali oder von Schwefelkalium leitet; in letzterem Falle entsteht zuerst unterschweflichtsaures Kali. Die durch Ueberchlorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure vom Kali getrennte Säure kann im luftleeren Raume über Schwefelsäure bis zur Syrupsdicke abgedampft werden, zersetzt sich aber von selbst in Schwefel, durch dessen Ausscheidung die Flüssigkeit trübe wird, in schweflichte Säure, nach welcher dieselbe stark riecht, und in Schwefelsäure. In der Kälte geht die Zersetzung langsam von Statten, schnell aber in der Wärme, besonders

beim Kochen. Eine Auflösung dieser Säure enthält nach dem Kochen nur verdünnte Schwefelsäure und abgeschiedenen Schwefel. (Langlois.)

Auch die Auflösung des Kalisalzes erleidet durch die Wärme eine ähnliche Zersetzung, weshalb die Bereitung desselben oft nicht gelingt. Kocht man die Auflösung, so fängt sie bald an durch ausgeschiedenen Schwefel sich zu trüben; der Geruch nach schweflichter Säure kann aber erst deutlich nach dem Erkalten der Flüssigkeit wahrgenommen werden.

Durchs Zusetzen einer starken Säure, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure, wird aus der Auflösung des Kalisalzes in der Kälte keine schweflichte Säure entwickelt, und kein Schwefel abgeschieden. Dies geschieht nur durchs Kochen, aber die Zersetzung erfolgt nicht früher, als auch ohne Zusatz der Säure.

Durch Sättigen von trockenem Ammoniakgas mit trockener schweflichter Säure, und Auflösung der entstandenen Verbindung in Wasser, entsteht trithionsaures neben schwefelsaurem Ammoniak.

Die Salze der Trithionsäure scheinen fast alle auflöslich im Wasser zu sein; da sie jedoch sehr häufig mit schwefelsauren Salzen verunreinigt sind, und sich zum Theil in diese verwandelt haben, so erhält man durch mehrere Reagentien Niederschläge, welche von der Gegenwart der Schwefelsäure herrühren.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Auflösung des trithionsauren Kali's einen weifsen Niederschlag hervor, der indessen bald gelb, darauf braungelb und endlich nach längerem Stehen schwarz wird.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid in geringer Menge zu einer Auflösung des trithionsauren Kali's gesetzt, giebt einen weifsen Niederschlag, der aber durch längeres Stehen schwarz wird. Hat man hingegen einen Ueberschuss von Quecksilberchloridauflösung hinzugefügt, so bleibt der Niederschlag auch nach langem Stehen weifs.

Eine Auflösung von Quecksilbercyanid erzeugt anfangs keinen Niederschlag in der Auflösung des trithionsauren Kali's. Nach einiger Zeit setzt sich aber ein gelber Niederschlag ab, der mit einem schwarzen gemengt ist. Durchs Kochen wird derselbe rein schwarz, und behält auch diese Farbe nach dem Erkalten.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt, in grofser Menge zu einer Auflösung des trithionsauren Kali's hinzugefügt, einen schwarzen Niederschlag hervor, der aber durch längeres Stehen vollkommen weifs wird, und sich beim Kochen nicht verändert. Hat man indessen nur eine geringe Menge der Quecksilberoxydulauflösung angewandt, so erhält man einen Niederschlag, der gleich anfangs noch schwärzer ist, als der durch ein Uebermaafs derselben Auflösung erzeugte, und auch seine schwarze Farbe durch längeres Stehen und durchs Kochen nicht verliert.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt in der Kälte zuerst keine Veränderung; nach langer Zeit erfolgt eine geringe schwarze Fällung; durchs Kochen wird aber sogleich ein schwarzer Niederschlag erzeugt.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt in der Auflösung des trithionsauren Kali's einen weifsen Niederschlag, aber wohl nur, weil dieselbe immer schwefelsaures Kali enthält.

Eine Auflösung von Zinnchlorür bringt anfangs keine Veränderung hervor, später aber erzeugt sich ein brauner Niederschlag.

Auch die Trithionsäure hat also in den Auflösungen ihrer Salze viele Aehnlichkeit mit der unterschweflichten Säure. Sie unterscheidet sich von ihr vorzüglich dadurch, dass sie im freien Zustande in ihrer Auflösung im Wasser dargestellt werden kann. Die Trithionsäure ist übrigens von geringerer Beständigkeit als die Tetrathionsäure, und selbst als die Pentathionsäure. Letztere drei Säuren mit grofser Bestimmtheit durch Reagentien von einander zu unterscheiden, ist, da sie so ähnliche Eigenschaften zeigen und von so leichter Zersetzbarkeit sind, schwer, und oft kann nur die quantitative Analyse mit Sicherheit entscheidende Resultate geben.

Schweflichte Säure, S + 2O.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die schweflichte Säure ein farbloses, nicht brennbares Gas, von einem eigenthümlichen erstickenden Geruch, durch welchen es in den kleinsten Mengen leicht erkannt werden kann. Es ist dieser Geruch der des bren-

nenden Schwefels, der beim Verbrennen schweflichte Säure bildet. Durch Kälte und auch durch Druck kann das Gas sehr leicht zu einer tropfbaren, farblosen dünnen Flüssigkeit, und selbst zu einer festen krystallinischen Masse condensirt werden.

Die schweflichte Säure ist im Wasser, und in gröfserer Menge im Alkohol auflöslich. Die Auflösungen haben den erstickenden eigenthümlichen Geruch der gasförmigen Säure, und einen eigenthümlichen sauren Geschmack; sie röthen das Lackmuspapier, aber bleichen das Fernambuckpapier.

Im trockenen Zustande nimmt die schweflichte Säure nicht Sauerstoff auf, und verwandelt sich nicht in Schwefelsäure, wohl aber bei Gegenwart von Wasser. Die wässerige Auflösung der schweflichten Säure enthält daher Schwefelsäure, wenn sie nicht bei völligem Ausschluss der Luft aufbewahrt worden ist.

Die Auflösung der schweflichten Säure verliert ihren eigenthümlichen Geruch, wenn sie längere Zeit gekocht worden ist, weil die Säure sich verflüchtigt. Die Auflösung enthält dann aber Schwefelsäure, wenn beim Kochen der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten worden ist.

Die wässerige Auflösung der schweflichten Säure löst mehrere Metalle auf; aber unter Wasserstoffgasentwicklung fast nur die alkalischen. Andere Metalle bilden ohne Entwicklung von Wasserstoffgas unterschweflichtsaure und schweflichtsaure Oxyde, oder schweflichtsaure Salze und Schwefelmetalle. — Setzt man die geringste Menge von schweflichter Säure zu Chlorwasserstoffsäure, und löst in derselben metallisches Zink auf, so entwickelt sich neben dem Wasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas. Wenn man das entweichende Gas durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Kalihydrat leitet, so können die kleinsten Mengen des Schwefelwasserstoffgases durch Erzeugung von kleinen Mengen von Schwefelblei erkannt werden. Auf keine andere Weise können so kleine Mengen von schweflichter Säure, namentlich in Chlorwasserstoffsäure wahrgenommen werden, wie auf diese. Den Versuch macht man in einem kleinen Reagensglase, das man verkorkt, und durch dessen Kork man eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre bringt. (Fordos und Gélis.)

Die schweflichte Säure bildet mit den Basen Salze, von denen die mit Alkalien im Wasser auflöslich sind. Die übrigen

Salze sind unlöslich oder sehr schwerlöslich, doch lösen sie sich oft in überschüssiger schweflichter Säure auf. Die Auflösungen sehr schwacher Basen in schweflichter Säure werden durchs Kochen gefällt.

Die Auflösungen der auflöslichen schweflichtsauren Salze riechen im neutralen Zustande nicht nach schweflichter Säure, besitzen aber den eigenthümlichen Geschmack der Säure selbst bei überschüssiger Base. Man erkennt sie an dem Geruch nach schweflichter Säure, den sie schon in der Kälte entwickeln, wenn man Chlorwasserstoffsäure, oder besser noch Schwefelsäure zu ihnen setzt. In letzterem Falle ist der Geruch der schweflichten Säure besser zu erkennen. Ist die Auflösung des schweflichtsauren Salzes sehr concentrirt, so entwickelt sich das schweflichtsaure Gas beim Zusatz der Säure unter Brausen. In der rückständigen Flüssigkeit befindet sich, wenn man Chlorwasserstoffsäure zur Zersetzung angewandt hat, keine Schwefelsäure. Bei dieser Zersetzung scheidet sich ebenfalls kein Schwefel aus. — Setzt man zu der concentrirten Auflösung eines schweflichtsauren Salzes Salpetersäure, so entwickelt sich in der Kälte schweflichte Säure; kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbrothe Dämpfe von salpetrichter Säure, und es bildet sich Schwefelsäure.

In Auflösungen erkennt man ferner die schweflichte Säure, wenn man zu diesen Schwefelwasserstoffwasser setzt, wodurch ein milchicht-weifser Niederschlag von Schwefel erzeugt wird, während sich Pentathionsäure bildet. Ist in der Auflösung ein schweflichtsaures Salz vorhanden, so entsteht erst dann ein Niederschlag von Schwefel, wenn man nach oder vor dem Zusetzen von Schwefelwasserstoffwasser verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Aus einer Auflösung der selenichten Säure wird durch schweflichte Säure das Selen als rothes Pulver reducirt. (S. 425.)

Setzt man zu der Auflösung des grünen mangansauren oder des rothen übermangansauren Kali's eine wässerige Auflösung von schweflichter Säure, so werden dieselben, selbst von kleinen Mengen der Säure, sogleich entfärbt. Auch die Auflösungen der neutralen schweflichtsauren Salze zerstören die Farbe der mangansauren Salze sogleich, und scheiden niedrige Oxydationsstufen des Mangans daraus ab.

In den Auflösungen der chromsauren Alkalien wird

durch schweflichte Säure die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reducirt. (S. 357.)

Werden die Auflösungen der schweflichten Säure oder der schweflichtsauren Salze mit den Auflösungen einiger metallischer Salze vermischt, in denen das Metall mit nicht starker Verwandtschaft mit Sauerstoff verbunden ist, so werden die Oxyde dadurch reducirt.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch die Auflösung der schweflichten Säure ein weifser Niederschlag von schweflichtsaurem Silberoxyd erzeugt, der sich in einem Uebermaafs der schweflichten Säure nicht löst. Wird der Niederschlag mit der Flüssigkeit gekocht, so reducirt sich das Salz zu metallischem Silber. Zersetzt man die Auflösung des Silbersalzes mit einer Auflösung von einem schweflichtsauren Alkali, so erhält man ebenfalls eine weifse Fällung von schweflichtsaurem Silberoxyd, die aber im Uebermaafs des schweflichtsauren Alkali's vollständig auflöslich ist. Durch Kochen wird aus dieser Auflösung das Silber metallisch abgeschieden; es setzt sich theils als weifses Pulver ab, theils bekleidet es die Wände des Gefäfses.

Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch eine Auflösung von schweflichter Säure das Gold reducirt. Ist die Auflösung des Goldchlorids sehr verdünnt, so wird sie durch schweflichte Säure sogleich entfärbt, und nur nach einiger Zeit setzt sich das Gold metallisch ab. Durchs Erhitzen erfolgt die Ausscheidung des Goldes sogleich. Das abgeschiedene Gold ist von brauner Farbe. Durch eine Auflösung von schweflichtsauren Alkalien wird in der Goldchloridauflösung keine Reduction des Goldes bewirkt, selbst nicht nach langem Kochen. Es erfolgt dadurch nur eine Entfärbung der Goldauflösung; durch Uebersättigung der Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure wird aber das Gold metallisch gefällt.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid wird durch eine Auflösung der schweflichten Säure in der Kälte nicht verändert; nur nach sehr langer Zeit bildet sich ein geringer Niederschlag von Quecksilberchlorür. Durchs Kochen entsteht aber ein starker weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der durch mehr schweflichte Säure nicht zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Fein zertheiltes Quecksilberoxyd wird durch die Auflösung der schweflichten Säure sehr bald in ein weifses Pulver von schwefelsaurem Quecksilberoxydul verwandelt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der schweflichten Säure und der schweflichtsauren Alkalien sogleich einen tief schwarzen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird durch eine Auflösung von schweflichter Säure nicht gefällt. Durch eine Auflösung von einem schweflichtsauren Alkali aber entsteht darin ein voluminöser gelbbrauner Niederschlag, der in überschüssiger schweflichter Säure auflöslich ist. Durchs Kochen verwandelt er sich in einen schweren krystallinischen von dunkel zinnoberrother Farbe, der aus schweflichtsaurem Kupferoxyd und Kupferoxydul besteht (Rammelsberg). Setzt man einen Ueberschuss des schweflichtsauren Alkali's zu der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so löst sich der entstandene voluminöse Niederschlag vollständig auf, und durchs Kochen wird aus der Auflösung nichts gefällt.

Die Gegenwart sehr kleiner Mengen von schweflichter Säure und von schweflichtsauren Salzen kann leicht dadurch entdeckt werden, dass man zu der Auflösung derselben eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure oder reine Chlorwasserstoffsäure, und sodann reine Krystalle von Zinnchlorür setzt. Nach einer gewissen Zeit wird entweder die Flüssigkeit gelb und endlich braun, und setzt dann nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefelzinn besteht, ab, — oder der braune Niederschlag umgiebt die angewandten ganzen Krystalle von Zinnchlorür. Bei sehr kleinen Mengen der schweflichten Säure ist der Niederschlag nur gelb. Erhitzen befördert die Erzeugung des Niederschlags. Eine ähnliche Erscheinung ereignet sich oft, wenn man reine Krystalle von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure auflöst, aber immer nur dann, wenn letztere Säure mit Spuren von schweflichter Säure verunreinigt war, welche auf diese Weise entdeckt werden können. — Erhitzt man die Flüssigkeit, in der Spuren von schweflichter Säure enthalten sind, mit etwas Zinnchlorür, und setzt dann einige Tropfen einer schwefelsauren Kupferoxydauflösung hinzu, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Auf diese Weise können noch geringere Spuren von schweflichter Säure gefunden werden, als durch Zinnchlorür allein (Heintz).

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt die Auflösung der schweflichten Säure einen starken Niederschlag

von schweflichtsaurem Bleioxyd hervor, der in einem Ueberschuss der schweflichten Säure nicht auflöslich ist. In der getrennten Flüssigkeit erfolgt daher dann durch Ammoniak keine Fällung. — In verdünnter Salpetersäure ist der Niederschlag in der Kälte auflöslich, kocht man aber das Ganze, so bildet sich unter Zersetzung der Salpetersäure unlösliches schwefelsaures Bleioxyd. Fein zertheiltes braunes Bleisuperoxyd wird nach längerem Behandeln mit einer Auflösung von schweflichter Säure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

In einer Auflösung von Chlorbaryum wird durch die Auflösung der schweflichten Säure nur dann ein Niederschlag hervorgebracht, wenn sich in derselben durch Oxydation Schwefelsäure gebildet hat. Setzt man aber darauf Ammoniak hinzu, so erzeugt sich sogleich eine Fällung von schweflichtsaurer Baryterde, die in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von schweflichter Säure auflöslich ist.

Eine Auflösung von Chlorcalcium erzeugt mit einer Auflösung von schweflichter Säure keinen Niederschlag; durch Uebersättigung mit Ammoniak entsteht aber sogleich eine Fällung von schweflichtsaurer Kalkerde, die in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist.

In fester Form erkennt man die schweflichtsauren Salze durch den Geruch von schweflichter Säure, den sie beim Uebergiefsen mit einer Säure entwickeln, ohne dass sie dabei erhitzt zu werden brauchen.

Beim Ausschluss der Luft geglüht, verhalten sich die schweflichtsauren Salze verschieden. Die, welche ein Alkali und eine alkalische Erde zur Base haben, geben durchs Glühen ein Gemenge von einem schwefelsauren Salze und von Schwefelmetall; die mit einem Metalloxyd zur Base verhalten sich nicht immer gleich, gewöhnlich hinterlassen sie Schwefelmetall und schwefelsaures Oxyd, während beim Glühen schweflichte Säure entweicht.

Wirft man ein schweflichtsaures Salz auf schmelzendes salpetersaures Kali, so wird salpetrichte Säure mit pomeranzengelben Dämpfen entwickelt, und das Salz wird in ein schwefelsaures Salz verwandelt.

Vor dem Löthrohre verhalten sich die schweflichtsauren Salze wie die schwefelsauren Salze, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die schweflichtsauren Salze erkennt man also leicht an dem charakteristischen Geruch von schweflichter Säure, den sie bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder besser mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln; ohne dass sich Schwefel dabei ausscheidet; wodurch sie sich von den unterschweflichtsauren Salzen unterscheiden, die auch wegen ihres Verhaltens gegen eine salpetersaure Silberoxydauflösung mit den schweflichtsauren Salzen nicht verwechselt werden können.

Unterschwefelsäure (Dithionsäure), 2S + 5O.

Im reinen Zustande und in Wasser aufgelöst kann die Unterschwefelsäure wohl nur selten bei analytischen Untersuchungen vorkommen; sie ist dann geruchlos und wirkt stark sauer. Durch starkes Abdampfen wird sie auf die Weise zersetzt, dass sich schweflichtsaures Gas entwickelt und Schwefelsäure zurückbleibt. Sie bildet mit allen Basen auflösliche Salze, weshalb in ihrer Auflösung in Wasser, so wie in den wässerigen Auflösungen ihrer Salze, keine Niederschläge durch Auflösungen von Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxydsalzen hervorgebracht werden. Entsteht dadurch dennoch eine Fällung, so war zugleich Schwefelsäure vorhanden.

In ihren wässerigen Auflösungen verhält sich diese Säure zu den meisten Reagentien wie die Auflösungen ihrer Salze. In diesen kann man sie auf verschiedene Weise sehr leicht entdecken.

Setzt man zu einer Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure, so erfolgt in der Kälte keine Veränderung. Kocht man aber die Auflösung damit, so geschieht eine Zersetzung; es entwickelt sich deutlich ein Geruch nach schweflichter Säure, und in der Flüssigkeit befindet sich dann Schwefelsäure, die durch die Auflösung eines Barytsalzes leicht erkannt werden kann. Es scheidet sich hierbei keine Spur von Schwefel ab. — Wenn die Unterschwefelsäure in der Auflösung mit Baryterde, Strontianerde, Bleioxyd, oder auch mit Kalkerde verbunden war, so wird durchs Kochen mit Chlorwasserstoffsäure ein unlöslicher, oder schwerlöslicher Niederschlag von Schwefelsäure und den genannten Basen abgesondert. Hat man auf diese Weise unterschwefelsaure

Baryterde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so muss eigentlich die von der entstandenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit keine Schwefelsäure enthalten. Da aber die schweflichte Säure in ihrer Auflösung namentlich bei erhöhter Temperatur so sehr leicht sich zu Schwefelsäure oxydirt, wenn der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten wird, so giebt häufig die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit mit einer Auflösung von Chlorbaryum einen geringen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

Dieselbe Veränderung, welche durch die Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird, bewirkt man noch leichter durch verdünnte Schwefelsäure. In der Kälte erfolgt auch hierdurch keine Einwirkung, aufser dass ein unlöslicher Niederschlag entsteht, wenn die Unterschwefelsäure mit einer Base verbunden war, mit welcher die Schwefelsäure ein unlösliches Salz bildet; beim Erhitzen aber wird ein deutlicher Geruch nach schweflichter Säure entwickelt, der sogar besser wahrgenommen werden kann, als wenn Chlorwasserstoffsäure angewandt worden war.

Setzt man zu einer Auflösung von übermangansaurem Kali verdünnte Schwefelsäure, und dann die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes, so bleibt die rothe Farbe in der Kälte ganz unverändert. Kocht man aber das Ganze, so geschieht, weil dann erst schweflichte Säure entwickelt wird, eine Entfärbung.

Setzt man zu der Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so erfolgt auch nach längerer Zeit keine Ausscheidung von Schwefel, wenn der Zutritt der Luft abgehalten wird. Hat man indessen die Auflösung des unterschwefelsauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure auch nur kurze Zeit hindurch gekocht, und setzt dann Schwefelwasserstoffwasser zu derselben, so erfolgt sogleich durch entstehende schweflichte Säure eine starke milchichte Trübung und Ausscheidung von Schwefel.

Hat man die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dann die Auflösung eines leicht reducirbaren Metalles, z. B. Goldchloridauflösung, hinzugefügt, so erfolgt in der Kälte ebenfalls keine Ausscheidung des Metalles, wohl aber beim Kochen, indem dann die entstandene schweflichte Säure die Reduction bewirkt.

Wird die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte mit Salpetersäure behandelt, so erleidet sie dadurch keine Veränderung. Kocht man aber das Ganze, so entwickeln sich gelbe Dämpfe von salpetrichter Säure, während die Unterschwefelsäure in Schwefelsäure verwandelt wird, und zwar bildet sich noch einmal so viel Schwefelsäure, als zur Sättigung der Base nothwendig ist, mit welcher die Unterschwefelsäure verbunden war. Kocht man daher die Auflösung von unterschwefelsaurer Baryterde mit Salpetersäure, so bildet sich unlösliche schwefelsaure Baryterde, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit befindet sich noch freie Schwefelsäure. — Setzt man zu der Auflösung von übermangansaurem Kali Salpetersäure, und dann die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes, so bleibt die rothe Farbe nicht nur in der Kälte, sondern auch beim Kochen unverändert, weil die freiwerdende schweflichte Säure in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Auch wenn man durch die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes in der Kälte Chlorgas leitet, so wird dadurch die Unterschwefelsäure nicht in Schwefelsäure verwandelt. Dies geschieht erst, wenn die Auflösung nach Sättigung mit Chlorgas bis zum Sieden erhitzt wird.

In fester Form können die unterschwefelsauren Salze dadurch leicht erkannt werden, dass schon eine geringe Menge davon, in einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre über einer kleinen Spirituslampe erhitzt, einen starken Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. In der Röhre bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, wenn man lange genug erhitzt hat. Die unterschwefelsauren Salze werden durchs Erhitzen nicht geschwärzt.

Bringt man ein unterschwefelsaures Salz in schmelzendes salpetersaures Kali, so werden aus letzterem pomeranzengelbe Dämpfe von salpetrichter Säure entwickelt und das unterschwefelsaure Salz in ein schwefelsaures verwandelt.

Vor dem Löthröhre verhalten sich die unterschwefelsauren Salze wie die schwefelsauren Salze.

Man erkennt also die unterschwefelsauren Salze in ihren Auflösungen daran, dass sie beim Erhitzen mit Säuren in schwefelsaure Salze und in schweflichte Säure zerlegt werden; in fester Form sind sie leicht durch ihr Verhalten beim Erhitzen zu unterscheiden.

Schwefelsäure, S + 3O.

Im reinen und wasserfreien Zustande ist die Schwefelsäure eine krystallinische, asbestartige, zähe Masse, die sehr stark an der Luft raucht. In Wasser gebracht, löst sie sich in demselben unter heftiger Erwärmung auf; sie zischt, wenn man sie in kleinen Mengen auf Wasser wirft. Mit Schwefel verbindet sie sich in mehreren Verhältnissen zu braunen, grünen und schön blauen Verbindungen, die in der Hitze und auch schon bei längerer Aufbewahrung schweflichte Säure entwickeln und durch Wasser, unter Erhitzung, in Schwefel, schweflichte Säure und Schwefelsäure zerfallen.

Die wasserhaltige Schwefelsäure ist entweder rauchend (Nordhäuser oder sächsisches Vitriolöl), und setzt dann sehr leicht bei etwas niedriger Temperatur Krystalle ab, oder sie ist, wie sie am häufigsten vorkommt, nicht rauchend (englisches Vitriolöl), und von ölartiger Consistenz. Sowohl die rauchende, als auch die nicht rauchende Schwefelsäure ist im reinen Zustande farblos, doch haben oft beide, besonders erstere eine bräunliche Farbe, die durch eine höchst geringe Menge organischer Stoffe entsteht. Die Schwefelsäure kocht erst bei einer weit höheren Temperatur als das Wasser; sie zersetzt sich durchs Kochen nicht, wirkt starkt zerstörend auf organische Substanzen, und zieht Wasser aus der Luft an. Wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, entsteht eine starke Erwärmung.

Die concentrirte Schwefelsäure wird von den meisten Metallen, Gold, Platin und wenige andere ausgenommen, bei erhöhter Temperatur zersetzt; sie wird zum Theil zu schweflichter Säure reducirt, während sich schwefelsaures Metalloxyd bildet. Mit Kohle erhitzt, verwandelt sich die concentrirte Schwefelsäure ebenfalls unter Bildung von Kohlensäure in schweflichte Säure. Auch mit Schwefel erhitzt bildet sie schweflichte Säure. Schwefelwasserstoffgas durch concentrirte Schwefelsäure geleitet, bewirkt unter Bildung von schweflichter Säure einen Absatz von Schwefel. Phosphorwasserstoffgas wird von concentrirter Schwefelsäure anfangs absorbirt, ohne eine Zersetzung zu bewirken; die Auflösung, mit Wasser in Berührung gebracht, lässt das Phosphorwasserstoffgas entweichen. Wird die Auflösung auch vollständig gegen den Zutritt der Luft geschützt, aufbe-

wahrt, so verändert sie sich schon nach 24 Stunden; sie wird undurchsichtig durch sich absetzenden Schwefel, und es bildet sich schweflichte Säure und Phosphorsäure.

Die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure greift die Metalle nicht an, welche das Wasser nicht zersetzen können; diejenigen aber, welche das Wasser zersetzen können, wie Eisen, Zink u. s. w. werden unter Wasserstoffgasentwicklung von der verdünnten Schwefelsäure aufgelöst, und bilden schwefelsaure Metalloxyde.

Mit den Basen bildet die Schwefelsäure Salze, von denen die sauren und neutralen alle in Wasser auflöslich sind, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, dem Bleioxyd, der Kalkerde und dem Quecksilberoxydul, welche in Wasser theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich sind, und auch durch überschüssige verdünnte Säuren nicht aufgelöst werden. Die basisch schwefelsauren Salze sind fast alle in Wasser unlöslich, aber in verdünnten Säuren lösen sie sich auf. Die neutralen schwefelsauren Salze sind in starkem Alkohol unauflöslich, ausgenommen die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd, Chromoxyd und einigen wenigen anderen schwachen Basen.

Die Gegenwart der Schwefelsäure erkennt man im freien Zustande oder in den in Wasser löslichen Salzen sehr leicht dadurch, dass sie, selbst in sehr verdünnten Auflösungen, beim Zusatz einer Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu sich fast in allen Fällen Chlorbaryum am besten eignet, einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde bildet, welcher durch hinzugesetzte freie Säure, wozu man in den meisten Fällen am besten Chlorwasserstoffsäure wählt, nicht aufgelöst wird. Wenn man die Auflösung eines zu untersuchenden Salzes mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt hat, so ist noch zu bemerken, dass dann beim Zusatz einer concentrirten Auflösung von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde ein weifser Niederschlag von Chlorbaryum oder von salpetersaurer Baryterde entstehen kann, weil diese Salze in freien Säuren weit schwerlöslicher als im Wasser sind (S. 29). Setzt man indessen Wasser hinzu, so löst sich dieser Niederschlag vollständig auf. Wird eine saure Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit durch die Auflösung eines Baryterdesalzes getrübt, so enthält sie zwar Schwefelsäure, aber in aufserordentlich geringer, unwägbarer Menge. — Da aufser der

Selensäure keine andere Säure als die Schwefelsäure mit der Baryterde eine Verbindung bildet, die im Wasser und in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist, so ist es sehr leicht, in Auflösungen die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes zu erkennen und sie von anderen Säuren zu unterscheiden.

Auch die Auflösungen der Bleioxydsalze bewirken in Auflösungen von Schwefelsäure oder von schwefelsauren Salzen einen weifsen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von ähnlichen weifsen Niederschlägen, die Bleioxyd enthalten, dadurch unterscheidet, dass er sich in verdünnter Salpetersäure nicht auflöst. Sehr kleine Mengen von aufgelösten schwefelsauren Salzen werden indessen durch Auflösungen von Bleioxydsalzen lange nicht so gut entdeckt, wie durch Auflösungen von Baryterdesalzen.

Die Auflösungen von Schwefelsäure und von schwefelsauren Salzen in Wasser, wenn man zu letzteren auch eine freie Säure hinzugefügt hat, werden durch Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt, wenn nicht die Säure mit einer Base verbunden ist, die dadurch gefällt werden kann.

In den in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salzen findet man, wenn sie basisch schwefelsaure Salze sind, die Gegenwart der Schwefelsäure auf die Weise, dass man sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure auflöst, und zu der mit Wasser verdünnten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, wodurch dann unlösliche schwefelsaure Baryterde ausgeschieden wird.

Um aber in den schwefelsauren Salzen, die in Wasser und in Säuren unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich sind, wie in der schwefelsauren Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem schwefelsauren Bleioxyd, die Gegenwart der Schwefelsäure zu finden, muss man diese mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kochen; darauf übersättigt man die von dem ungelösten Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von Chlorbaryum, wodurch dann ein weifser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn in der unlöslichen Verbindung Schwefelsäure enthalten war.

Durch die Hitze werden die neutralen schwefelsauren Salze, wenn die Base derselben ein Alkali, oder Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist, nicht zersetzt. Durch langes heftiges Glühen über der Spirituslampe kann indessen aus

der schwefelsauren Kalkerde ein Theil der Schwefelsäure ausgetrieben werden. Dies ist in einem noch höheren Grade bei der schwefelsauren Talkerde der Fall. Die schwefelsauren Salze, welche Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Cadmiumoxyd und Kupferoxyd zur Base haben, werden erst durch eine sehr starke Hitze zersetzt, und doch geschieht die Zersetzung, wenigstens bei gröfseren Mengen, oft nur unvollständig; die Schwefelsäure wird aus ihnen als schweflichte Säure und Sauerstoff ausgetrieben. Die Verbindungen der Schwefelsäure mit Thonerde, Eisenoxyd, Zinnoxyd, und auch mit Eisenoxydul und Zinnoxydul werden durch Erhitzen beim Zutritt der Luft leichter zersetzt, und hinterlassen endlich nach starker Erhitzung reines Oxyd; die Schwefelsäure wird aus ihnen, meistentheils als wasserfreie Säure, verjagt. Die Verbindung der Schwefelsäure mit Silberoxyd hinterlässt beim Glühen reines Metall, und die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd hinterlassen keinen Rückstand.

Die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien, mit der Kalkerde, der Talkerde, dem Manganoxydul und dem Silberoxyd lassen das blaue Lackmuspapier unverändert; die Auflösungen der neutralen Verbindungen der Schwefelsäure mit den übrigen Basen röthen das Lackmuspapier.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Schwefelsäure in den schwefelsauren Salzen, wenn sie kein eigentliches Metalloxyd enthalten, das in Glasflüssen eine Färbung hervorbringt, sie mögen sonst auflöslich oder unauflöslich sein, auf folgende Weise: Man setzt etwas davon zu einer klaren farblosen Perle, die man aus Soda und Kieselsäure auf Kohle geblasen hat, und erhitzt diese durch die innere Flamme. Die Farbe der Perle wird dadurch gelb oder braun, oder dunkelroth, je nachdem der Gehalt an Schwefelsäure gering oder bedeutend ist. Schwefelmetalle, so wie die Salze, welche aus den anderen Säuren des Schwefels bestehen, verhalten sich in dieser Hinsicht eben so wie die schwefelsauren Salze.

In den meisten Fällen ist es jedoch besser, folgende Methode anzuwenden: Man schmelzt etwas von dem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle in der inneren Flamme zusammen, und legt die geglühte Masse mit dem herausgeschnittenen Theile der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, auf ein Silberblech; wenn man sie dann mit Wasser befeuchtet, so wird das Silberblech an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse

in Berührung ist, durch entstehendes Schwefelsilber schwarz oder dunkelgelb. (Berzelius.) — Diese Methode kann auch bei schwefelsauren Salzen angewandt werden, deren Basen Glasflüsse stark färben können.

Da aber die Kohle manchmal sehr kleine Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten kann, so ist es bei sehr genauen Versuchen besser, die Substanz mit gleichen Theilen reiner Weinsteinsäure zu mengen und in einem kleinen Platinlöffel in der Löthrohrflamme stark zu erhitzen bis die Kohle gröfstentheils verbrannt ist. Wird hierauf ein Tropfen Wasser in den Löffel gegossen, und mit einem Silberdraht umgerührt, so färbt sich dieser braun. Auf diese Weise kann namentlich das kohlensaure Natron auf Schwefelsäure geprüft werden.

Die Schwefelmetalle und die Salze der Säuren des Schwefels, welche weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure enthalten, verhalten sich auch bei dieser Probe wie die schwefelsauren Salze. Da nun in mehreren Verbindungen, namentlich in mehreren Mineralien, Schwefel entweder allein oder mit schwefelsauren Salzen vorkommt, so kann man den Schwefelgehalt in denselben nach folgender Methode finden: Man kocht die fein geriebene Probe mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des Kali's, oder man schmelzt geradezu die Probe mit Kalihydrat in einem Platinlöffel vor dem Löthrohre. Die Masse wird dann mit wenig Wasser aufgelöst und filtrirt. In das Filtrat stellt man ein blankes Silberblech; im Falle, dass in der Verbindung ein Schwefelmetall enthalten war, zeigt sich sogleich oder nach längerer Zeit eine Schwärzung oder Bräunung. Die schwefelsauren Salze geben bei dieser Behandlung keine Reaction auf Silber. (v. Kobell.)

Es ist übrigens zu bemerken, dass sich die selensauren und selenichtsauren Salze, so wie die Selenmetalle sowohl gegen eine Perle aus Soda und Kieselsäure als auch gegen Soda und Silberblech ähnlich wie die Schwefelverbindungen verhalten. (S. 427.)

Schwefelsaures Kali, Natron und Lithion auf Kohle in der inneren Flamme geglüht, ziehen sich in die Kohle und reduciren sich zu Schwefelmetallen, von denen das gebildete Schwefelkalium am flüchtigsten ist, und bei seiner Verflüchtigung einen weifsen Beschlag von schwefelsaurem Kali zurücklässt. Schwefelsaures Natron und Lithion geben einen weit geringeren weifsen Beschlag, weil die entsprechenden Schwefelmetalle nicht so

flüchtig sind. Werden diese Beschläge mit der Reductionsflamme angeblasen, so verschwindet der vom schwefelsauren Kali mit einem violetten, der vom schwefelsauren Natron mit einem röthlichgelben, und der vom schwefelsauren Lithion mit einem carminrothen Scheine. (Plattner.)

Enthalten die schwefelsauren Salze ein Metalloxyd als Base, so erkennt man in ihnen die Gegenwart der Schwefelsäure durch das Löthrohr meistentheils schon dadurch, dass sie beim Glühen auf Kohle einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln. Sicherer verfährt man aber, wenn man eine kleine Menge des Salzes, um das Krystallisationswasser zu entfernen, auf Kohle glüht, dann in einem kleinen Mörser pulverisirt und mit etwas Kohlenpulver mengt; das Gemenge erhitzt man darauf in einer kleinen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch die Löthrohrflamme, wodurch dann eine bedeutende Menge von schweflichter Säure entwickelt wird, die man sowohl durch den Geruch, als auch daran erkennen kann, dass ein Streifen von befeuchtetem Lackmuspapier, den man in den oberen Theil der Glasröhre bringt, von ihr geröthet wird. — Die Verbindungen der Schwefelsäure mit den Alkalien und Erden, so wie auch mit Bleioxyd, entwickeln, wenn sie auf diese Weise mit Kohle behandelt werden, keinen Geruch nach schweflichter Säure, wohl aber die Salze der Schwefelsäure mit Eisenoxydul, Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd u. s. w.

Das Verhalten der Schwefelsäure und der schwefelsauren Salze gegen eine Auflösung von Baryterde ist demnach so ausgezeichnet, dass dadurch die Schwefelsäure von jeder anderen Säure, die Selensäure allein ausgenommen, leicht unterschieden werden kann. Von dieser kann sie aber wieder leicht in ihren Verbindungen schon durch das Löthrohr unterschieden werden.

Die concentrirte (englische) Schwefelsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur eine grofse Menge von organischen Substanzen, nicht flüchtigen und flüchtigen, auf, und bildet, wenn die Erhitzung bei der Auflösung so viel als möglich vermieden worden ist, nach der Verdünnung mit Wasser, mehr oder weniger braun gefärbte Auflösungen. In diesen Auflösungen ist ein Theil der Schwefelsäure, mit einer organischen Substanz ge-

paart enthalten, und bildet in Verbindung mit dieser mit der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und dem Bleioxyde meistentheils in Wasser auflösliche, selten darin schwer- oder unauflösliche Salze, weshalb auch in den Auflösungen der Salze, welche die mit der organischen Substanz verbundene Schwefelsäure mit anderen Basen bildet, keine Fällungen durch Auflösungen von Chlorbaryum entstehen. — Hat man indessen eine organische Substanz auf die angeführte Art mit Schwefelsäure behandelt, so hat sich nie die ganze Menge derselben mit jener verbunden, sondern ein Theil der Schwefelsäure ist noch im freien Zustande; und verdünnt man das Ganze mit Wasser, so giebt immer in dieser Auflösung eine Chlorbaryumauflösung einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde.

Um nun aber in den reinen gepaarten Verbindungen, und namentlich in den Salzen derselben mit Basen, die Schwefelsäure zu erkennen, erhitzt man die trockene Verbindung bis zum Glühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. Sie verkohlt sich dadurch, oft mit, oft ohne Entwicklung von flüchtigen schwefelhaltigen Producten. In dem Rückstande ist dann gewöhnlich die Base mit Schwefel verbunden enthalten. Ist die Base kein Alkali, so mengt man vor dem Glühen das wasserfreie Salz mit kohlensaurem Kali oder Natron, wodurch man dann ein alkalisches Schwefelmetall erhält, welches in der Auflösung in Wasser leicht zu erkennen ist. Wird das Salz mit Kalihydrat gerade bis zu dem Punkte erhitzt, wo es anfängt sich zu verkohlen, aber so, dass es nicht zum Glühen kommt, so erhält man theils schwefelsaures Alkali, häufig aber auch schweflichtsaures Alkali, welches beim Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure schweflichte Säure entwickelt, die man durch den Geruch erkennen kann. In diesem Falle kann Unterschwefelsäure in der organischen Verbindung enthalten sein.

LII. Phosphor, P.

Der Phosphor ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, von weifser Farbe und durchscheinend. Durch Aufbewahren unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Zutritt des Lichts wird er gelblich, und überzieht sich endlich mit einer

dünnen weifsen Rinde. — Der Phosphor ist schwerer als Wasser; er schmilzt schon bei + 44° C., also schon wenn er mit warmem Wasser übergossen wird. Beim Ausschluss der Luft kann er bei höherer Temperatur verflüchtigt und überdestillirt werden; das Gas des Phosphors ist farblos.

Beim Zutritt der Luft oxydirt sich der Phosphor leicht. An der Luft raucht er und stöfst weifse Dämpfe aus, welche im Dunkeln leuchten. Der Dampf besteht aus phosphorichter Säure und Phosphorsäure; das Leuchten des Phosphors im Dunkeln ist noch bedeutender, wenn der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure so gelegt wird, dass ein Theil derselben aus der Säure hervorragt.

In feuchter atmosphärischer Luft bildet sich durch Phosphor ein eigenthümlicher gasförmiger Stoff, Ozon genannt, welcher auch in der Luft durch Reibungs-Elektricität erzeugt wird, so wie auch durch Entladung der hydroelektrischen Säule in Wasser, welches durch Schwefelsäure sauer gemacht worden ist. Dieser Stoff, dessen Natur man noch nicht genau kennt, zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus.

Beim Zutritt der Luft entzündet sich der Phosphor sehr leicht, und schon oft bei sehr gelinder Reibung. Im Sommer, bei etwas hoher Temperatur, entzündet er sich manchmal an der Luft schon von selbst, besonders wenn er auf rauhen Körpern, wie auf grobem Löschpapier liegt, und selbst im Winter kann er durch kleine, oft nicht vorher zu sehende Umstände entzündet werden. Er brennt mit starker heller Flamme, und stöfst dabei einen starken weifsen Rauch aus, der aus wasserfreier Phosphorsäure besteht, die aber oft phosphorichte Säure enthält, und selbst Phosphordampf, wenn die Luft nicht vollkommen frei dazutreten kann.

Salpetersäure und Königswasser lösen beim Erhitzen den Phosphor leichter als Schwefel auf, und oxydiren ihn zu Phosphorsäure, die aber immer phosphorichte Säure enthält, welche sehr lange, ohne sich zu Phosphorsäure zu oxydiren, neben den oxydirenden Säuren bestehen kann, wenn auch ein bedeutender Ueberschuss der letzteren angewandt wurde. Selbst beim Abdampfen geschieht diese Oxydation der phosphorichten Säure zu Phosphorsäure nicht eher, als bis die concentrirte Flüssigkeit eine Temperatur von beinahe 200° C. erreicht hat, bei welcher die freie Salpetersäure verjagt ist. Hat man zur

Oxydation des Phosphors einen Ueberschuss desselben, und eine geringere Menge von Salpetersäure angewandt, so ist die Menge der phosphorichten Säure in der Phosphorsäure noch bedeutender, und selbst nach Abdampfen der Salpetersäure darin enthalten. Wenn man daher die Phosphorsäure noch stärker erhitzt, so oxydirt sich die darin enthaltene phosphorichte Säure zu Phosphorsäure unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. — In Chlorwasserstoffgas ist der Phosphor unlöslich; eben so auch in nicht oxydirenden Sauerstoffsäuren. Leitet man Chlorgas über Phosphor, so fängt er an zu schmelzen und zu brennen, und verwandelt sich entweder beim Uebermaafs von Chlor in festes Phosphorchlorid, oder beim Uebermaafs von Phosphor in flüssiges Phosphorchlorür. Im ersten Falle ist die Flamme, mit welcher der Phosphor verbrennt, springend und leuchtender als im letzteren Falle, in welchem sie überhaupt ein ganz anderes Ansehen hat. Taucht man Phosphor in flüssiges Brom, so verbindet er sich damit unter Feuerentwicklung mit heftiger und sehr gefährlicher Explosion. Bringt man aber Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphor in Berührung, so bildet sich beim Ueberschuss des letzteren flüssiger Bromphosphor. Mit Jod verbindet sich der Phosphor bei geringer Erhitzung unter Entzündung aber nicht unter gefährlicher Explosion.

Mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, löst sich der Phosphor unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, das aber mit Wasserstoffgas gemengt ist, zu phosphorsaurem und unterphosphorichtsaurem Kali auf. Eben so wirkt auch Natronhydrat, so wie die Hydrate von Kalkerde, Strontianerde und Baryterde.

Erhitzt man Phosphor mit wasserfreier Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so erhält man Verbindungen von brauner Farbe, die aus Phosphormetallen gemengt mit phosphorsauren Erden bestehen. Durch starke Glühhitze bleiben die Erden im reinen Zustande zurück, während Phosphor entweicht. Jene braunen Verbindungen entwickeln, mit Wasser übergossen, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas; das Wasser enthält ein unterphosphorichtsaures Salz aufgelöst, während ein phosphorsaures ungelöst sich abscheidet.

Bringt man Phosphor mit manchen Metallen bei höherer Temperatur zusammen, so bilden sich, bisweilen unter Feuererscheinung, Phosphormetalle. Sie entstehen auch durchs

Erhitzen von Phosphor mit einigen Metalloxyden (wobei sich zugleich phosphorsaures Oxyd bildet) und durch Behandlung von gewissen phosphorsauren Metalloxyden mit Kohle bei erhöhter Temperatur. Viele dieser Phosphormetalle geben bei sehr erhöhter Temperatur Phosphor ab, und hinterlassen Metall. Nur einige, vorzüglich die Verbindungen des Phosphors mit dem Kupfer, Eisen, Kobalt und Nickel, behalten ihren Phosphorgehalt auch bei hohen Temperaturen. Diese letzteren zeichnen sich dadurch aus, dass sie der Einwirkung der nicht oxydirenden Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure, vollkommen widerstehen, wenn auch die Metalle dieser Phosphorverbindungen im reinen Zustande leicht von diesen Säuren aufgelöst werden, wie z. B. Eisen. Oxydirende Säuren hingegen, wie Salpetersäure und Königswasser, lösen diese Phosphormetalle beim Erhitzen auf; der Phosphor oxydirt sich dabei vollständig zu Phosphorsäure, und zwar in dem Maafse, dass das Phosphormetall aufgelöst wird; er scheidet sich nicht theilweise ab, wie dies beim Schwefel der Fall ist, wenn Schwefelmetalle der Einwirkung der oxydirenden Säuren ausgesetzt werden (S. 440).

Die Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff (PH^3) ist ein farbloses Gas, von charakteristischem, höchst unangenehmem Geruch. Ist es durch Kochen von Phosphor mit Wasser und den Hydraten der Alkalien, oder den alkalischen Erden bereitet worden, in welchem Falle es mit Wasserstoffgas gemengt ist, so entzündet es sich von selbst bei Berührung mit der atmosphärischen Luft, und jede Blase brennt mit lebhafter Flamme und unter Bildung eines ringförmigen Nebels von wasserfreier Phosphorsäure. Hat man hingegen das Phosphorwasserstoffgas durch Erhitzen der Hydrate der unterphosphorichten und phosphorichten Säure, oder aus Phosphorsäure, welche viel phosphorichte Säure enthält, bereitet, so ist es, bei Berührung mit der Luft, nicht von selbst entzündlich, aber angezündet brennt es mit derselben Flamme wie das von selbst sich entzündende Gas, und unter Ausstofsung eines starken Nebels von Phosphorsäure. Ist hingegen der Zutritt der Luft nicht ganz vollständig bei der Verbrennung gewesen, so zeigt sich neben der Phosphorsäure auch viel Phosphoroxyd und unverbrannter Phosphor. Bisweilen entzündet sich aber auch dieses Gas, namentlich im verdünnten Zustande, bei Berührung mit der Luft oder mit Sauerstoffgas. — Mit vielen Wasserdämpfen gemengt, brennt das Phosphorwasserstoffgas mit grünlicher Flamme.

Leitet man das Phosphorwasserstoffgas, es mag sich von selbst bei Berührung mit der Luft entzünden oder nicht, durch eine Glasröhre, die einen nicht zu grofsen Durchmesser hat, und die an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt worden ist, so zersetzt es sich in Wasserstoffgas und in Phosphor, der sich nicht weit von der erhitzten Stelle absetzt. Diese Zersetzung durch die Hitze erfolgt aber beim Phosphorwasserstoffgas unvollständiger als beim Antimon- und Arsenikwasserstoffgas (Seite 259 und 361).

Das Phosphorwasserstoffgas trübt die Auflösungen nur weniger Metalloxydauflösungen, wenn es durch dieselben geleitet wird, und bildet in den seltensten Fällen auf die Weise Phosphormetalle auf nassem Wege, wie das Schwefelwasserstoffgas Schwefelmetalle bildet. Es sind besonders nur die Auflösungen von folgenden Metalloxyden, welche eine Veränderung durch Phosphorwasserstoffgas erleiden, wenn dasselbe durch dieselben geleitet wird.

In einer Goldchloridauflösung erfolgt sogleich schon durch die ersten Blasen des hineingeleiteten Gases ein dunkelbraunschwarzer Niederschlag, der metallisches Gold ist und der durch ein Uebermaafs des Gases nicht verändert wird.

In einer Silberoxydauflösung erfolgt mit derselben Leichtigkeit, wie in der Goldchloridauflösung, durch die ersten Blasen des Gases eine braune Färbung, und sodann ein schwarzer, sehr voluminöser Niederschlag, von dem in der Flüssigkeit viel aufgelöst zu sein scheint, eine braune Auflösung bildend. Filtrirt man aber den schwarzen Niederschlag sehr bald, ohne ihn lange sich absetzen zu lassen, so läuft die Flüssigkeit braun durchs Papier. Nach längerem Stehen setzt sich der Niederschlag ab, ändert seine Farbe und wird metallisch grauweifs. Diese Veränderung wird durch gelinde Erwärmung sehr beschleunigt. - Der braunschwarze Niederschlag, der im Aeufsern keine Aehnlichkeit mit dem regulinischen Silber hat, besteht doch nur aus diesem, enthält vielleicht Wasserstoff, aber keinen Phosphor, und nimmt, wenn er noch schwarz ist, durch Reiben metallischen Silberglanz an. In der Flüssigkeit findet sich Phosphorsäure. — Der Erfolg ist aber der nämliche, es mag wenig oder ein Uebermaafs von Phosphorwasserstoffgas durch die Silberauflösung geleitet worden sein, und findet ganz eben so bei den Auflösungen des salpetersauren, schwefelsauren und essigsauren Silberoxyds Statt, wie bei einer Auflösung des Chlorsilbers in Am-

moniak. — Von allen metallischen Auflösungen wirkt aufser der Goldauflösung die des Silbers am entschiedensten auf Phosphorwasserstoffgas, so dass man sich derselben als bestes Reagens, um die kleinsten Spuren desselben zu entdecken, bedienen kann.

In einer Auflösung von Quecksilberchlorid entsteht durch Phosphorwasserstoffgas ein gelber Niederschlag. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid mit Phosphorquecksilber und Wasser. Durch die ersten Blasen des Gases entsteht oft, besonders in verdünnten Lösungen, eine schwärzliche Fällung, die nach kurzer Zeit aber ganz verschwindet. Die Fällung ist von derselben Beschaffenheit, sie mag durch einen Uebermaafs von Phosphorwasserstoff oder von Quecksilberchlorid gebildet sein. Die gelbe Farbe des Niederschlags hat Aehnlichkeit mit der Farbe des aus seinen Auflösungen durch Kalihydrat gefällten Quecksilberoxyds. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist keine Phosphorsäure oder phosphorichte Säure, wohl aber freie Chlorwasserstoffsäure enthalten. — Der Niederschlag zersetzt sich äufserst leicht, schon durchs Aussüfsen mit warmem Wasser, oder auch schon, wenn während des Einleitens des Gases in die Quecksilberchloridauflösung dieselbe sich erhitzt, und auch schon durch blofses Aufbewahren, besonders im feuchten Zustande.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird durch Phosphorwasserstoffgas zuerst ein gelblicher Niederschlag erzeugt, der aber durch ein Uebermaafs des Gases weifs wird. Durchs Trocknen wird er gelb. Durchs Erhitzen und auch schon durch den Stofs verpufft er mit grofser Heftigkeit und starkem Knalle. Er besteht aus basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber und Wasser.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass durch die Verdünnung kein gelbes basisches Salz sich ausscheidet, giebt mit Phosphorwasserstoffgas zuerst ebenfalls eine gelbe Fällung, die aber durch ferneres Einleiten des Gases weifs wird, aber beim Trocknen wieder eine gelbe Farbe annimmt. Sie besteht aus basisch-schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber und Wasser.

In einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung entsteht durch Phosphorwasserstoffgas sogleich ein tief schwarzer Niederschlag, der beim Erhitzen mit Geräusch, aber ohne gefährliche Explosion verprasselt.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird durch Phosphorwasserstoffgas bei weitem schwerer und langsamer zersetzt als die anderen erwähnten Metalloxydauflösungen. Man bemerkt erst, nachdem das Gas eine halbe Stunde durch die Kupferauflösung langsam geströmt ist, eine Schwärzung, die dann aber sehr zunimmt, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Phosphorkupfer. Es haben sich nur kleine Mengen von Phosphorsäure in der Flüssigkeit gebildet. Wenn man den schwarzen Niederschlag auch nur sehr schwach erhitzt, so nimmt er eine kupferrothe Farbe und metallischen Glanz an, und ähnelt vollkommen fein zertheiltem metallischen Kupfer.

Wird durch essigsaure Bleioxydauflösung Phosphorwasserstoffgas geleitet, so erhält man erst nach mehreren Stunden einen braunen Niederschlag von Phosphorblei.

Die Auflösungen der übrigen Metalloxyde scheinen durch Phosphorwasserstoffgas nicht verändert zu werden.

Unterphosphorichte Säure, $\dot{P}$.

In ihrem concentrirten wasserhaltigen Zustande ist die unterphosphorichte Säure der phosphorichten so ähnlich, dass sie kaum von ihr zu unterscheiden ist. Sie bildet dann eine dicke syrupartige Flüssigkeit, die sich im Wasser in jedem Verhältnisse auflösen kann. Sie zieht beim Zutritt der Luft nicht besonders Sauerstoff an. Erhitzt man sie in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe, so zersetzt sie sich bei hinlänglicher Concentration und verwandelt sich in Phosphorsäure unter starkem Schäumen, das von sich entwickelndem Phosphorwasserstoffgase herrührt, welches durch die Erhitzung beim Zutritt der Luft, wegen der zugleich entweichenden Wasserdämpfe, mit grünlicher Flamme brennt, und dabei einen starken weifsen Rauch von Phosphorsäure ausstöfst. Erhitzt man die concentrirte Säure beim Ausschluss der Luft in einer kleinen Retorte, so entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas, das nicht von selbst bei Berührung mit der Luft brennt, während Phosphorsäure in der Retorte zurückbleibt.

Die unterphosphorichte Säure bildet mit Basen Salze, die alle im Wasser auflöslich sind. Es entsteht daher in den Auflösungen derselben kein Niederschlag, wenn sie mit Auflösungen

von Salzen der alkalischen Erden und der Metalloxyde versetzt werden, und nur dann kann eine Fällung entstehen, wenn die Reduction eines Metalloxyds dabei stattfindet, was allerdings bei den meisten der Metalloxyde der Fall ist, in denen das Metall mit dem Sauerstoff nicht mit grofser Verwandtschaft verbunden ist.

Die Auflösungen der unterphosphorichtsauren Salze ziehen, wenn man sie beim Zutritt der Luft abdampft, Sauerstoff an, doch nur in einem geringen Maafse, und ein sehr kleiner Theil der Säure oxydirt sich zu phosphorichter Säure und zu Phosphorsäure. Wenn man daher die Auflösungen der Salze der unterphosphorichten Säure mit Kalkerde und Baryterde bis zur Trockniss abdampft, so bleibt bei der Wiederauflösung ein geringer unlöslicher Rückstand.

Die Salze der unterphosphorichten Säure mit den Alkalien sind an der Luft sehr zerfliefslich und in Alkohol löslich. Von den Salzen, welche alkalische Erden und Metalloxyde zur Base haben, zerfliefst keins; sie sind auch nicht, oder nur in sehr geringer Menge in Alkohol auflöslich. — Die Salze enthalten alle aufser dem Krystallwasser noch 2 Atome Wasser, die auf keine Weise vom Salze getrennt werden können, ohne dass die Säure derselben vollständig zerstört wird.

Durchs Erhitzen werden alle unterphosphorichtsauren Salze zerstört. Glüht man sie beim Ausschluss der Luft in einer kleinen Retorte, so verwandeln sie sich in ᵇphosphorsaure (pyrophosphorsaure) Salze, während die meisten dabei Phosphorwasserstoffgas entwickeln, das sich von selbst beim Zutritt der Luft entzündet. Es sublimirt sich dabei, durch die Zersetzung des Phosphorwasserstoffgases durch die Hitze, eine geringe Spur von Phosphor, weshalb auch das Phosphorwasserstoffgas mit freiem Wasserstoffgas gemengt ist, welches letztere gegen Ende der Operation sogar vorwaltet, und es zeigt sich etwas Wasser. Das rückständige phosphorsaure Salz sieht erhitzt farblos aus, aber nach dem Erkalten röthlich oder bräunlich. Nach der Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure bleibt ein sehr geringer phosphorhaltiger Rückstand von röthlicher Farbe. Es sind namentlich die Salze der unterphosphorichten Säure mit den Alkalien und den alkalischen Erden, so wie mit vielen Metalloxyden, welche auf diese Weise durch die Hitze zersetzt werden. Aber die Verbindungen der unterphosphorichten Säure mit Nickel- und Kobaltoxyd zersetzen sich beim Glühen beim Ausschluss der Luft so, dass ein Gemenge von Was-

serstoffgas und Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, welches sich nicht von selbst bei Berührung mit der Luft entzündet, während ein saures phosphorsaures Salz zurückbleibt, das in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich ist, und nur nach dem Sieden mit concentrirter Schwefelsäure in Wasser auflöslich wird.

Wird die Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes mit einer Auflösung von Kali- oder Natronhydrat gekocht, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und es bildet sich phosphorichtsaures Alkali. Die Entwicklung des Gases ist nur gering, wenn die Auflösungen sehr verdünnt sind; bei concentrirteren ist die Entwicklung anfangs sehr lebhaft, hört dann aber nach einiger Zeit auf; wird die Auflösung noch stärker concentrirt, so fängt die Entwicklung des Wasserstoffgases, wenn sie aufgehört hatte, von Neuem an, und hört erst auf, wenn das Abgedampfte stark breiartig geworden ist. Es hat sich dann das phosphorichtsaure Alkali in phosphorsaures verwandelt. Diese Zersetzung findet auf diese Weise aber nur vorzüglich dann statt, wenn festes Kalihydrat zu den Auflösungen von unterphosphorichtsauren Alkalien gesetzt wird. — Wenn Baryterde, Strontianerde und Kalkerde mit der Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes gekocht wird, so entwickelt sich auch Wasserstoffgas; die Einwirkung ist aber weniger energisch, und es ist nicht gut möglich, die Oxydation der unterphosphorichten Säure bis zur völligen Bildung von Phosphorsäure zu bringen.

Aus einer Auflösung von Goldchlorid wird durch die Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes das Gold metallisch ausgefällt.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch die Auflösung eines unterphosphorichtsauren Salzes zuerst ein weifser Niederschlag, der aber schnell sich bräunt, und nach kurzer Zeit schon in der Kälte schwarzes metallisches Silber fallen lässt. Durchs Erhitzen wird dies befördert.

In einer Quecksilberchloridauflösung, zu welcher man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, wird, wenn man viel von der Auflösung der unterphosphorichten Säure oder der Salze derselben gesetzt hat, metallisches Quecksilber gefällt. Im entgegengesetzten Falle indessen, bei einem grofsen Ueberschusse des Quecksilberchlorids, bildet sich nur Quecksilberchlorür. Dieses fällt langsam, und erst nach mehreren Tagen ist die Fällung vollendet; Erwärmung beschleunigt dieselbe.

Je verdünnter die Auflösungen waren, und je langsamer das Quecksilberchlorür sich ausscheidet, desto deutlicher krystallinisch ist dasselbe.

In einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, wenn sie im Uebermaafs zu einer Auflösung von einem unterphosphorichtsauren Salze hinzugefügt wird, erfolgt die Reduction des Kupfers langsamer und schwerer, als die des Quecksilbers, Silbers und Goldes aus den Auflösungen derselben. Sie erfolgt aber, besonders beim Erhitzen, in einer verstopften Flasche vollständig, und ohne Entwicklung von Wasserstoffgas. In der Kälte kann unterphosphorichte Säure frisch gefälltes Kupferoxydhydrat auflösen, ohne dasselbe zu reduciren; die Auflösung ist blau. Sie kann sehr lange aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verändert; man kann sie sogar, wenn sie nicht sehr concentrirt ist, erhitzen, ohne dass eine Reduction stattfindet. Lässt man die Säure aber lange Zeit über Kupferoxydhydrat kalt stehen, so reducirt sich endlich etwas Kupfer. Dampft man die Auflösung des unterphosphorichtsauren Kupferoxyds ab, so findet, doch erst bei sehr starker Concentration, eine vollständige Reduction statt. Dieselbe erfolgt auch, wenn man die Auflösung, ohne sie zu erhitzen, im luftleeren Raume abdampft. — Behandelt man indessen eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Uebermaafs von unterphosphorichter Säure, oder mit einem unterphosphorichtsauren Salze beim Zusatz einer Säure, so reducirt sich beim Erwärmen Kupfer unter Entwicklung von Wasserstoffgas, das von der Zersetzung von Kupferwasserstoff herrührt, welcher sich bei einer niedrigeren Temperatur als ein gelber Niederschlag absondert, dessen Farbe allmälig dunkler und zuletzt kermesbraun wird. (Würtz.)

Die unterphosphorichte Säure in ihrer Verbindung mit Wasser zeichnet sich also dadurch besonders aus, dass sie im concentrirtesten Zustande durch Erhitzung Phosphorwasserstoffgas entwickelt, und sich in Phosphorsäure verwandelt. In ihren Salzen erkennt man diese Säure durch ihr Verhalten in der Hitze, bei welcher die meisten selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickeln.

Phosphorichte Säure, $\overset{\cdots}{P}$.

Die phosphorichte Säure bildet im wasserfreien Zustande, wie man sie durch Verbrennung des Phosphors beim unvollkommenen Zutritt der Luft erhält, ein mehlartiges Pulver, das sich sublimiren lässt, und sich an der Luft von selbst entzündet. In ihrer Verbindung mit Wasser bildet sie im concentrirten Zustande eine dicke, syrupartige Flüssigkeit, die unter gewissen Umständen krystallisiren kann. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ganz auf dieselbe Weise wie die concentrirte unterphosphorichte Säure in Phosphorwasserstoffgas und in Phosphorsäure. Wird sie beim Ausschluss der Luft durchs Erhitzen zersetzt, so ist das entweichende Phosphorwasserstoffgas nicht von selbst beim Zutritt der Luft entzündlich.

Die phosphorichte Säure bildet mit den Basen Salze, von denen die alkalischen sehr leicht löslich sind. Die, welche eine Erde oder ein Metalloxyd zur Base haben, sind zwar nicht alle unlöslich in Wasser, doch lösen sie sich meistentheils sehr schwer darin auf. Von freien Säuren, auch von freier phosphorichter Säure werden indessen fast alle phosphorichtsauren Salze aufgelöst. Man erhält Niederschläge, wenn man die Auflösung eines phosphorichtsauren Alkali's mit einer neutralen Auflösung der meisten Salze der Erden und Metalloxyde vermischt. Sehr häufig indessen ist der Niederschlag nicht sehr bedeutend; wohl aber schlägt sich eine weit gröſsere, oft die ganze Menge des phosphorichtsauren Salzes nieder, wenn das Ganze gekocht wird. Wenn die Auflösung eines alkalischen phosphorichtsauren Salzes sehr verdünnt ist, so entsteht oft gar keine Fällung durch Hinzufügung eines Erdsalzes oder Metalloxydsalzes. Bei langem Stehen indessen, oder durchs Aufkochen zeigen sich dann Niederschläge, welche oft sehr bedeutend sein können.

Die phosphorichtsauren Salze enthalten, auſser dem Krystallwasser, noch Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können, und das von ihnen nicht getrennt werden kann, ohne dass die phosphorichte Säure in ihnen nicht vollständig zerstört wird. Die meisten enthalten von diesem Wasser 2 Atome, einige aber nur 1 Atom.

Im festen Zustande werden alle phosphorichtsauren Salze durchs Glühen zerstört. Diejenigen neutralen und basischen unterphosphorichtsauren Salze, welche 2 Atome Wasser enthalten,

die beim Erhitzen zersetzt werden, verwandeln sich beim Ausschluss der Luft geglüht in phosphorsaure (pyrophosphorsaure) Salze, während sich Wasserstoffgas entwickelt; der Sauerstoff des zersetzten Wassers reicht gerade hin, um die phosphorichte Säure in Phosphorsäure zu verwandeln. Bei einigen enthält das beim Glühen entweichende Wasserstoffgas Spuren von Phosphorwasserstoffgas; und das zurückbleibende phosphorsaure Salz hat ähnliche Eigenschaften wie das, welches beim Glühen der unterphosphorichtsauren Salze zurückbleibt (S. 497). Es hinterlässt auch wie dieses bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure einen sehr geringen phosphorhaltigen Rückstand. Das aus anderen phosphorichtsauren Salzen durchs Glühen erhaltene Wasserstoffgas ist oft sehr rein, brennt mit reiner blauer Flamme, und giebt keine Spur von einem braunschwarzen oder gelben Niederschlag, wenn es durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von Quecksilberchlorid geleitet wird.

Bei denjenigen phosphorichtsauren Salzen, bei deren Zersetzung durchs Glühen beim Ausschluss der Luft nur ein Atom Wasser zersetzt wird, entweicht ein Gemenge von Phosphorwasserstoffgas mit Wasserstoffgas ($PH^3 + 2H$), das sich nicht von selbst bei Berührung mit der Luft entzündet, aber angezündet mit starker Phosphorflamme brennt, und in Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd oder von Quecksilberchlorid geleitet, starke schwarze oder gelbe Niederschläge bildet. Es sublimiren sich Spuren von Phosphor und es bleibt dann ein mehr basisches phosphorsaures Salz zurück. Von dieser Art sind namentlich die neutralen Verbindungen des Bleioxyds, des Zinnoxyds und des Manganoxyduls.

Werden saure phosphorichtsaure Salze beim Ausschluss der Luft geglüht, so entweicht dabei eine Mengung von Phosphorwasserstoffgas und von Wasserstoffgas, die sich nicht von selbst beim Zutritt der Luft entzündet.

Beim Glühen der meisten, aber nicht aller phosphorichtsaurer Salze beim Ausschluss der Luft findet, wenn das phosphorichtsaure Salz sich in ein phosphorsaures verwandelt, eine starke Lichterscheinung statt, welche beim Glühen der unterphosphorichtsauren Salze nicht bemerkt werden kann.

Wird die Auflösung eines phosphorichtsauren alkalischen Salzes mit Kalihydrat gekocht, so verwandelt sich dasselbe unter Entwicklung von Wasserstoffgas in ein phosphorsaures Salz. Es geschieht dies aber nur bei sehr concentrirten Auf-

lösungen; bei verdünnten hingegen ist hierbei keine Wasserstoffgasentwicklung zu bemerken.

Die Auflösungen der phosphorichten Säure und der phosphorichtsauren Salze reduciren auf eine ähnliche Weise wie die der unterphosphorichtsauren Salze die Metalloxyde aus ihren Auflösungen, in welchen das Metall mit dem Sauerstoff nur lose verbunden ist.

Eine Auflösung von Goldchlorid wird von der phosphorichten Säure nicht verändert; auch selbst beim Kochen wird das Gold nicht daraus reducirt. Uebersättigt man aber das Ganze mit Kalihydrat, so wird schon in der Kälte, schneller durchs Erhitzen ein schwarzer Niederschlag von Goldoxydul erzeugt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird von einer verdünnten Auflösung der phosphorichten Säure im ersten Augenblick gewöhnlich noch nicht verändert; nach kurzer Zeit indessen fängt sie an sich zu bräunen, und es entsteht ein starker schwarzer Niederschlag, der, mit einem Glasstab gedrückt, metallischen Silberglanz zeigt, und auch nur aus Silber besteht, oder wenigstens nur zweideutige Spuren von Phosphor enthält. Uebersättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt der schwarze Niederschlag reichlicher. Die geringste Spur von phosphorichter Säure in einer Flüssigkeit kann man daher an der Bräunung derselben entdecken, wenn man zu derselben salpetersaures Silberoxyd und darauf einen Ueberschuss von Ammoniak setzt. Es ist indessen zu bemerken, dass wenn in der Auflösung neben der phosphorichten Säure eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure enthalten ist, sie beim Zusetzen von Ammoniak und von salpetersaurem Silberoxyd, durch welches sich das entstehende Chlorsilber auflöst, oft nicht gebräunt wird, oder metallisches Silber fallen lässt; selbst durchs Erhitzen entsteht dann oft keine Bräunung.

Wird eine grofse Menge einer Quecksilberchloridauflösung zu phosphorichter Säure gesetzt, so entsteht, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der sich bei längerem Stehen vermehrt und krystallinisch erscheint, besonders wenn er sich langsam gebildet hat. Erhitzen beschleunigt die Erzeugung des Niederschlags sehr, aber selbst durch langes Kochen wird kein metallisches Quecksilber ausgeschieden, wenn die Quecksilberchloridauflösung im Ueberschuss zugegen ist. — Setzt man in-

dessen einen Ueberschuss von phosphorichter Säure zur Auflösung des Quecksilberchlorids, so bildet sich auch in der Kälte ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür, der aber durchs Kochen grau wird und sich in metallisches Quecksilber verwandelt.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd wird durch phosphorichte Säure nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag von phosphorichtsaurem Quecksilberoxyd gefällt, der durchs Erhitzen sich sogleich in metallisches Quecksilber verwandelt; auch durch Zusetzen von Ammoniak wird er schon in der Kälte sogleich schwarz, und enthält reducirtes metallisches Quecksilber. — Bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure wird durch phosphorichte Säure in der salpetersauren Quecksilberoxydauflösung Quecksilberchlorür gebildet.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt mit phosphorichter Säure sogleich einen weifsen Niederschlag von phosphorichtsaurem Quecksilberoxydul, der durchs Erhitzen sich sogleich in metallisches Quecksilber verwandelt. Dasselbe geschieht schon in der Kälte durch Uebersättigung mit Ammoniak.

Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd oder von Kupferchlorid werden durch phosphorichte Säure in der Kälte zuerst entfärbt. Aus der Kupferchloridauflösung setzt sich mit der Zeit krystallinisches weifses Kupferchlorür ab; dies geschieht auch bei der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, wenn Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist; die Auflösungen enthalten dann Kupferchlorür. Fällt man die Auflösung eines neutralen phosphorichtsauren Salzes in der Kälte durch die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, so entsteht ein schöner blauer Niederschlag von phosphorichtsaurem Kupferoxyd, der sich vollkommen aussüfsen und trocknen lässt. Löst man phosphorichtsaures Kupferoxyd in phosphorichter Säure auf, und kocht die Auflösung, so findet eine Reduction des Kupferoxyds statt; es wird indessen nicht die ganze Masse desselben reducirt.

Auflösungen von Chlorbaryum oder Chlorcalcium werden durch phosphorichte Säure nicht gefällt. Uebersättigt man sie indessen mit Ammoniak, so entsteht ein dicker voluminöser Niederschlag von phosphorichtsaurer Baryterde oder Kalkerde.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia wird durch phosphorichte Säure nicht getrübt. Auch wenn die Auflö-

sung eines neutralen phosphorichtsauren Alkali's mit schwefelsaurer Magnesia versetzt wird, erhält man noch keinen Niederschlag, oder nur in sehr concentrirten Auflösungen. Setzt man indessen dann Ammoniak hinzu, so entsteht ein starker Niederschlag, der auch in einer grofsen Menge einer Auflösung von Chlorammonium nicht löslich ist.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt in einer Auflösung der phosphorichten Säure sogleich einen starken Niederschlag von phosphorichtsaurem Bleioxyd, der auch in Essigsäure nicht löslich ist, und selbst von einem grofsen Ueberschuss der phosphorichten Säure fast gar nicht gelöst wird. Von allen phosphorichtsauren Salzen scheint das phosphorichtsaure Bleioxyd das unlöslichste zu sein; es wird daher schon aus sehr verdünnten Auflösungen gefällt.

Eine Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch phosphorichte Säure entfärbt, doch nicht in solchem Maafse, wie durch andere reducirende Säuren.

Die Auflösung des chromsauren Kali's wird durch phosphorichte Säure in der Kälte nach und nach erst braun, dann grün gefärbt und enthält dann Chromoxyd. Durchs Erhitzen wird diese Farbenveränderung sogleich bewirkt. In der grünen Auflösung wird dann durch Uebersättigung mit Ammoniak kein Niederschlag hervorgebracht.

Wird die Auflösung der phosphorichten Säure mit schweflichter Säure gekocht, so wird dieselbe zersetzt und es entsteht eine starke Trübung von sich ausscheidendem Schwefel, während sich Phosphorsäure bildet.

Durch das Löthrohr können die phosphorichtsauren Salze auf eine ähnliche Weise erkannt werden, wie dies weiter unten bei den phosphorsauren Salzen gezeigt werden wird. Durch die erste Einwirkung der Löthrohrflamme brennen die phosphorichtsauren Salze mit einer Phosphorflamme.

Die phosphorichte Säure zeichnet sich also in ihrer Verbindung mit Wasser dadurch besonders aus, dass sie im concentrirtesten Zustande durchs Erhitzen Phosphorwasserstoffgas entwickelt und sich in Phosphorsäure verwandelt. Sie ähnelt aber der unterphosphorichten Säure so, dass beide in ihren Auflösungen schwer von einander zu unterscheiden sind, da sie auch hinsichtlich ihrer Wirkung auf leicht reducirbare Metalloxyde sehr

ähnlich sind. Hat man gröfsere Mengen beider Säuren in nicht zu verdünnten Auflösungen, so sättigt man sie genau mit Ammoniak, und prüft, ob sie mit Auflösungen neutraler Salze alkalischer Erden oder mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak Fällungen geben, wodurch die phosphorichte Säure von der unterphosphorichten unterschieden werden kann. Man kann auch die Säuren mit einer Auflösung von Baryterdehydrat genau sättigen, und das Ganze im Wasserbade abdampfen. Erhitzt man den trockenen Rückstand in einer kleinen Retorte, so erhält man durch die phosphorichte Säure Wasserstoffgas, durch die unterphosphorichte Säure aber selbst-entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorsäure $\dddot{\bar{P}}$.

Die Phosphorsäure, wenn sie durchs Verbrennen des Phosphors in einem Uebermaafs von trockenem Sauerstoffgase oder von trockener atmosphärischer Luft im wasserfreien Zustande erhalten worden ist, ist ein flockiges, lockeres Pulver, dem Schnee ähnlich, das sich zu einem kleinen Volumen zusammendrücken lässt, mit der gröfsten Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und zu einem dicken Syrup zerfliefst. Mit Wasser übergossen, zischt sie und erwärmt sich stark, indem sie sich auflöst. Durch das Abdampfen der Auflösung kann die Phosphorsäure nicht wieder im wasserfreien Zustande erhalten werden.

Wird Phosphorsäure durch Oxydation des Phosphors vermittelst Salpetersäure erhalten, so enthält sie zugleich Salpetersäure und phosphorichte Säure. Durchs Abdampfen und Erhitzen bis ungefähr zu 200° C. wird die Salpetersäure daraus vertrieben, und entweicht als rother Dampf von salpetrichter Säure, indem zugleich dabei die phosphorichte Säure oxydirt wird, wenn diese nicht in einem bedeutenden Ueberschuss vorhanden ist (S. 492). Die Phosphorsäure bildet dann einen Syrup. Erhitzt man diesen in einem bedeckten Platintiegel längere Zeit erst bei schwacher und dann bei stärkerer Hitze, doch so, dass der Tiegel nicht bis zum Glühen gebracht wird, so wird die Säure zuerst eine dicke terpenthinartige Masse; glüht man sie länger im bedeckten Tiegel, und steigert die Hitze bis zur anfangenden Rothglühhitze, so erhält man nach dem Erkalten eine glasige Masse, die an der Luft feucht wird und zu einem Syrup zerfliefst. Uebergiefst man dieses Glas, ehe es zerflossen ist, mit

Wasser, so löst es sich darin unter Knistern auf, das so lange dauert, bis die gänzliche Auflösung der Säure erfolgt ist.

Wenn die Phosphorsäure von der Dicke eines Syrups in einem offenen Platingefäfse erhitzt wird, so verdampft sie mit einem starken, weifsen, sauer riechenden Rauche, nicht unähnlich wie concentrirte Schwefelsäure, und verflüchtigt sich, wenn sie vollkommen rein ist, ohne Rückstand, aber schwerer und bei stärkerer Hitze als concentrirte Schwefelsäure. Je unreiner die Phosphorsäure ist, desto weniger verflüchtigt sie sich beim Erhitzen, und desto weniger zerfliefst sie nach dem Erkalten an der Luft. Wenn eine Phosphorsäure beim Glühen in offenen Platintiegeln gar nicht raucht, und ein auch nach längerer Zeit nicht zerfliefsliches Glas bildet, das sich auch wenig oder gar nicht im Wasser auflöst, so ist sie mit feuerbeständigen Bestandtheilen verunreinigt, und das Glas enthält dann kein Wasser.

Die Phosphorsäure greift Porcellan, besonders aber das Glas stark an, wenn man sie in Gefäfsen von diesen Materien schmelzt. Löst man sie nach dem Schmelzen in Wasser auf, so bildet sie eine trübe Auflösung, die durch suspendirte Kieselsäure milchicht ist, und hinterlässt mehr oder weniger Kieselsäure ungelöst. Die schmelzende Phosphorsäure hat aber keine Kieselsäure, sondern nur die Basen aus dem Glase und dem Porcellan, namentlich Alkalien und Kalkerde aufgelöst. Je länger man daher die Phosphorsäure in irdenen oder gläsernen Gefäfsen im geschmolzenen Zustande erhalten hat, desto weniger ist sie beim Glühen flüchtig, desto weniger zerfliefst sie und desto weniger löst sie sich vollständig in Wasser auf.

Die reine Phosphorsäure löst sich leicht und vollständig in Wasser und auch in Alkohol auf. Die wässerigen Auflösungen der Phosphorsäure zeigen indessen gegen Reagentien ein so verschiedenes Verhalten, dass man mehrere isomerische Modificationen der Phosphorsäure annehmen muss. Man unterscheidet deren, nach Th. Graham, bis jetzt besonders drei; es ist aber wahrscheinlich, dass es noch mehrere giebt. Von diesen drei Modificationen kann die eine in die andere, mit mehr oder weniger Leichtigkeit verwandelt werden. Man nennt diese drei Zustände der Phosphorsäure nach Berzelius [a, b] und [c]Phosphorsäure, nach Graham aber Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und gewöhnliche Phosphorsäure, welche letztere die Modification ist, welche in den phosphorsauren Verbindungen enthalten ist, die in der Natur, sowohl in der unorganischen als

auch in der organischen, vorkommt, und in welche die anderen Modificationen am leichtesten und schnellsten verwandelt werden können.

•Phosphorsäure (Metaphosphorsäure). Unter dieser Modification der Phosphorsäure begreift man bis jetzt mehrere Unterarten von Phosphorsäure, die in ihrem Verhalten gegen Basen oft wesentlich von einander abweichen. Aber alle diese haben das Gemeinsame, dass ihre Auflösungen im Wasser in einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs einen starken weifsen Niederschlag hervorbringen, und dass sie Salze bilden, in denen vorzugsweise ein Atom der Säure mit einem Atom der Base verbunden ist.

Die •Phosphorsäure, welche durchs Verbrennen des Phosphors in einem Ueberschuss von Sauerstoffgas oder von atmosphärischer Luft hervorgebracht wird, ist wasserfrei. Sie bildet eine lockere weifse schneeartige Masse, welche mit grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und zerfliefst. Bringt man sie in Wasser, so entsteht ein Zischen, und sie löst sich unter Wärmeentwicklung darin auf. Auch in Alkohol ist diese Säure löslich. Gegen Reagentien verhält sich die Auflösung dieser Säure folgendermaafsen:

Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt sogleich einen starken Niederschlag hervor. Es gehört ein aufserordentlich grofses Uebermaafs der Säure dazu, um diesen Niederschlag wieder aufzulösen; in einer solchen Auflösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor. — Barytwasser erzeugt schon einen Niederschlag in der Säure, wenn diese auch noch vorwaltet; durch einen Ueberschuss von Barytwasser wird derselbe indessen noch stärker.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt keinen, oder einen höchst geringen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschuss der Säure vollständig auflöslich ist. Ammoniak erzeugt in dieser Auflösung einen dicken voluminösen Niederschlag.— Kalkwasser bringt in der Auflösung der Säure nicht früher eine Fällung hervor, als bis dasselbe im Ueberschuss hinzugefügt worden ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt in der Auflösung der Säure keine Fällung. Wird dieselbe mit Ammoniak übersättigt, und zu der Auflösung Chlorammonium hinzugefügt, so entsteht zwar durch schwefelsaure Magnesia ein Niederschlag, der aber in mehr hinzugefügtem Wasser vollständig auflöslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in mehr hinzugefügter Säure auflöslich ist. Durch Sättigung mit Ammoniak wird der weifse Niederschlag wieder gefällt, aber in einem Uebermaafs von Ammoniak leicht aufgelöst. Auch in Salpetersäure ist derselbe leicht löslich. Lässt man aber diese Auflösung lange stehen, oder bringt man sie zum Kochen, so erhält man durch Sättigung mit Ammoniak entweder einen gelben Niederschlag, oder eine Mengung von einem gelben und weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt einen starken weifsen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure löslich ist.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag; nach langer Zeit entsteht indessen eine geringe Fällung.— Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt ebenfalls keinen Niederschlag; auch nicht durch Sättigung mit Ammoniak.

Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd bringt sogleich einen starken Niederschlag hervor, der in vieler Salpetersäure auflöslich ist.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag.

Lässt man die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure lange stehen, so verwandelt sie sich nach und nach in ᶜPhosphorsäure. Schneller geschieht dies durchs Kochen. Hat man sie nach dem Kochen erkalten lassen, so giebt sie keinen Niederschlag mit Eiweifs, und zeigt auch gegen die anderen Reagentien ein anderes Verhalten.

Uebersättigt man indessen die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure mit Kalihydrat, so kann man diese Auflösung lange und anhaltend kochen, ohne dass die Säure sich in ᶜPhosphorsäure verwandelt. Uebersättigt man dann die erkaltete Auflösung mit Essigsäure, so erhält man mit Eiweifs sogleich einen starken Niederschlag.

Die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure in Alkohol zeigt ähnliche Reactionen wie die wässerige Auflösung. Sie fällt nach Verdünnung mit Wasser die Auflösungen des Eiweifses, und des Chlorbaryums, und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Hat man die alkoholische Auflösung indessen sehr lange stehen lassen, so ist die Säure in andere Modificationen der Phosphorsäure übergegangen, und giebt

nach Verdünnung mit Wasser keine Niederschläge mit Eiweifs und Chlorbaryum.

Wird die •Phosphorsäure auf andere Weise dargestellt, so zeigt sie in ihrer wässerigen Auflösung oft andere Eigenschaften, als die, welche durchs Verbrennen des Phosphors entstanden ist. Fällt man die Auflösung des amorphen, geschmolzenen, auflöslichen, •phosphorsauren Natrons durch salpetersaures Silberoxyd, und zersetzt das erhaltene Silbersalz, nachdem es in Wasser suspendirt worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine Säure, in welcher das entstandene Schwefelsilber sehr lange suspendirt bleibt, und sich schwer durchs Filtriren abscheiden lässt, die aber nach vollständiger Trennung des Schwefelsilbers sich gegen Reagentien verhält, wie folgt:

Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt darin zuerst keinen Niederschlag hervor; nach längerer Zeit nur erfolgt eine flockige Fällung. — Barytwasser aber erzeugt darin einen Niederschlag, wenn dasselbe auch noch nicht vorwaltet, und die Flüssigkeit noch sauer ist.

Eine Auflösung von Chlorcalcium erzeugt keine Fällung. — Durch Kalkwasser entsteht nur ein Niederschlag, wenn dasselbe vorwaltet, aber nicht so lange die Flüssigkeit noch sauer ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, mit Chlorammonium versetzt, bringt in der mit Ammoniak gesättigten Säure nur, wenn die Auflösungen concentrirt sind, eine Fällung hervor. Diese ist aber in vielem Wasser auflöslich und erscheint daher nicht in verdünnten Auflösungen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt in der Säure einen weifsen Niederschlag, der durch Sättigung mit Ammoniak noch bedeutender wird, und in überschüssigem Ammoniak, so wie in Salpetersäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bringt sogleich einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt ebenfalls eine starke weifse Fällung.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt keinen Niederschlag hervor.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag.

Diese Modification der •Phosphorsäure unterscheidet sich also von der Auflösung der wasserfreien Säure, mit welcher sie

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der in mehr hinzugefügter Säure auflöslich ist. Durch Sättigung mit Ammoniak wird der weifse Niederschlag wieder gefällt, aber in einem Uebermaafs von Ammoniak leicht aufgelöst. Auch in Salpetersäure ist derselbe leicht löslich. Lässt man aber diese Auflösung lange stehen, oder bringt man sie zum Kochen, so erhält man durch Sättigung mit Ammoniak entweder einen gelben Niederschlag, oder eine Mengung von einem gelben und weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt einen starken weifsen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure löslich ist.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag; nach langer Zeit entsteht indessen eine geringe Fällung.— Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt ebenfalls keinen Niederschlag; auch nicht durch Sättigung mit Ammoniak.

Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd bringt sogleich einen starken Niederschlag hervor, der in vieler Salpetersäure auflöslich ist.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag.

Lässt man die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure lange stehen, so verwandelt sie sich nach und nach in ᶜPhosphorsäure. Schneller geschieht dies durchs Kochen. Hat man sie nach dem Kochen erkalten lassen, so giebt sie keinen Niederschlag mit Eiweifs, und zeigt auch gegen die anderen Reagentien ein anderes Verhalten.

Uebersättigt man indessen die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure mit Kalihydrat, so kann man diese Auflösung lange und anhaltend kochen, ohne dass die Säure sich in ᶜPhosphorsäure verwandelt. Uebersättigt man dann die erkaltete Auflösung mit Essigsäure, so erhält man mit Eiweifs sogleich einen starken Niederschlag.

Die Auflösung der wasserfreien Phosphorsäure in Alkohol zeigt ähnliche Reactionen wie die wässerige Auflösung. Sie fällt nach Verdünnung mit Wasser die Auflösungen des Eiweifses, und des Chlorbaryums, und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Hat man die alkoholische Auflösung indessen sehr lange stehen lassen, so ist die Säure in andere Modificationen der Phosphorsäure übergegangen, und giebt

nach Verdünnung mit Wasser keine Niederschläge mit Eiweifs und Chlorbaryum.

Wird die *Phosphorsäure auf andere Weise dargestellt, so zeigt sie in ihrer wässerigen Auflösung oft andere Eigenschaften, als die, welche durchs Verbrennen des Phosphors entstanden ist. Fällt man die Auflösung des amorphen, geschmolzenen, auflöslichen, *phosphorsauren Natrons durch salpetersaures Silberoxyd, und zersetzt das erhaltene Silbersalz, nachdem es in Wasser suspendirt worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas, so erhält man eine Säure, in welcher das entstandene Schwefelsilber sehr lange suspendirt bleibt, und sich schwer durchs Filtriren abscheiden lässt, die aber nach vollständiger Trennung des Schwefelsilbers sich gegen Reagentien verhält, wie folgt:

Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt darin zuerst keinen Niederschlag hervor; nach längerer Zeit nur erfolgt eine flockige Fällung. — Barytwasser aber erzeugt darin einen Niederschlag, wenn dasselbe auch noch nicht vorwaltet, und die Flüssigkeit noch sauer ist.

Eine Auflösung von Chlorcalcium erzeugt keine Fällung. — Durch Kalkwasser entsteht nur ein Niederschlag, wenn dasselbe vorwaltet, aber nicht so lange die Flüssigkeit noch sauer ist.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, mit Chlorammonium versetzt, bringt in der mit Ammoniak gesättigten Säure nur, wenn die Auflösungen concentrirt sind, eine Fällung hervor. Diese ist aber in vielem Wasser auflöslich und erscheint daher nicht in verdünnten Auflösungen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt in der Säure einen weifsen Niederschlag, der durch Sättigung mit Ammoniak noch bedeutender wird, und in überschüssigem Ammoniak, so wie in Salpetersäure auflöslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bringt sogleich einen weifsen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt ebenfalls eine starke weifse Fällung.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt keinen Niederschlag hervor.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag.

Diese Modification der *Phosphorsäure unterscheidet sich also von der Auflösung der wasserfreien Säure, mit welcher sie

hinsichtlich des Verhaltens gegen Eiweifs übereinstimmt, besonders durch ihr Verhalten gegen Chlorbaryum und gegen salpetersaures Quecksilberoxyd. Man kann sie, nach Berzelius, als eine Verbindung von bPhosphorsäure mit wasserfreier Phosphorsäure betrachten.

Die Salze dieser Säure entstehen durchs Schmelzen saurer cphosphorsaurer Salze; namentlich wird das Natronsalz, welches am meisten untersucht worden ist, aus dem sauren phosphorsauren Natron, oder aus dem phosphorsauren Natron-Ammoniak durchs Schmelzen gebildet. Aber nur, wenn das zu einer klaren durchsichtigen Masse geschmolzene Salz nicht zu langsam abgekühlt wird, entsteht das sogenannte metaphosphorsaure Natron, während sowohl durchs Erhitzen bis nicht zum Schmelzen, als auch durch vollständiges Schmelzen und sehr allmälige Abkühlung Natronsalze von einer anderen Modification der Metaphosphorsäure gebildet werden.

Das zu einer durchsichtigen Masse geschmolzene metaphosphorsaure Salz (Graham's metaphosphorsaures Natron) zieht aus der Luft Feuchtigkeit an, fängt an zu zerfliefsen und löst sich vollständig in Wasser auf. Obgleich bei der Umwandlung des sauren phosphorsauren Natrons in das metaphosphorsaure durchs Schmelzen keine Säure entweicht, so lässt die Auflösung des geschmolzenen Salzes doch das Lackmuspapier unverändert.

Die Auflösung dieses Salzes giebt zwar mit einer verdünnten und filtrirten Auflösung des Eiweifses keinen Niederschlag, wohl aber einen starken nach einem Zusatze von Essigsäure.

Die Auflösung des metaphosphorsauren Natrons giebt mit den Auflösungen vieler neutraler Metalloxydsalze Niederschläge, welche sonderbare und merkwürdige Eigenschaften besitzen und mit wenigen Ausnahmen in einem Uebermaafs des metaphosphorsauren Salzes auflöslich sind.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt einen voluminösen Niederschlag; die über demselben stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier; er ist vollständig auflöslich im Ueberschuss des metaphosphorsauren Salzes. Ammoniak bringt in dieser Auflösung keine Fällung hervor. Die Fällung wird nicht ölartig, auch nicht nach längerem Stehen oder durchs Kochen. — Barytwasser erzeugt ebenfalls einen Niederschlag, der in Chlorammonium löslich ist.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt einen volumi-

nösen Niederschlag hervor, der beim Schütteln schon in der Kälte sich als eine dicke ölartige oder terpenthinartige Masse am Boden des Gefäfses ansammelt. Die überstehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Durchs Kochen wird die Masse nicht verändert, aber durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. — Durch ein Uebermaafs des Natronsalzes wird der Niederschlag vollständig aufgelöst; in der Auflösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia giebt keinen Niederschlag, auch nicht durchs Kochen. Ist viel von dem Natronsalze hinzugefügt worden, so wird in der Auflösung durch Ammoniak keine Fällung bewirkt; im entgegengesetzten Falle erzeugt Ammoniak einen in Chlorammonium löslichen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt einen dicken voluminösen weifsen Niederschlag hervor, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. Auch in einem grofsen Ueberschuss des Natronsalzes ist er vollständig auflöslich. Die über der Fällung stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier. Die Fällung wird durchs Schütteln in der Kälte nicht ölartig, aber durchs Kochen zieht sie sich zusammen, nimmt ein kleines Volumen ein, und wird ganz harzartig; in der Wärme ist sie zähe, lässt sich in Fäden ziehen und erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Masse.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der durchs Schütteln schon in der Kälte sich als eine dick-ölartige Masse am Boden des Gefäfses absetzt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt einen dicken weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafse des Natronsalzes auflöslich ist. Durchs Kochen wird der Niederschlag wie der des Silbersalzes harzig. In diesem Zustande ist er nicht mehr leicht im Natronsalze auflöslich.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt ebenfalls keine Veränderung. Kupferchlorid hingegen erzeugt einen weifslich blauen Niederschlag, der in einem Uebermaafs des Natronsalzes, aber auch des Kupferchlorids auflöslich ist.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt eine

dicke voluminöse Fällung hervor, die in einem Ueberschuss der Natronsalze auflöslich ist, und durchs Schütteln zusammenballt, aber nicht ölartig, wohl aber beim Stehen etwas harzartig wird.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul giebt einen weifsen Niederschlag, der durchs Schütteln zu einer ölartigen Masse wird. In einem Uebermaafs des Natronsalzes ist der Niederschlag auflöslich; Schwefelammonium erzeugt in dieser Auflösung Schwefelmangan.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul giebt keinen Niederschlag. Auch durch Hinzufügung von Ammoniak wird in der Flüssigkeit keine Fällung erzeugt, sie selbst aber dadurch dunkelgrün.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd bringt keinen Niederschlag hervor.

Auflösungen von schwefelsaurem Kobaltoxyd und Nickeloxyd bewirken keine Veränderung. Hingegen Auflösungen von Chlorkobalt und von Chlornickel geben rothe und weifslich-grüne Niederschläge, die sich beim Umschütteln als schwere ölartige Tropfen von rother und grünlich-weifser Farbe zu Boden setzen. In einem Ueberschuss des Natronsalzes sind die Niederschläge auflöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd bringt, obgleich sie freie Säure enthält, einen weifsen Niederschlag hervor, der durchs Schütteln etwas harzartig, aber nicht ölartig wird. Im Natronsalze ist die Fällung löslich.

Beim Schmelzen des sauren phosphorsauren Natrons oder vielmehr des phosphorsauren Natron-Ammoniaks können noch mehrere Modificationen der Phosphorsäure oder vielmehr der Metaphosphorsäure entstehen. Wird das geschmolzene Salz von Neuem geschmolzen, und sehr langsam abgekühlt, so entsteht daraus ganz oder zum Theil, nach Fleitmann und Henneberg, ein krystallisirtes Natronsalz, welches zwar dieselbe procentische Zusammensetzung wie das geschmolzene metaphosphorsaure Natron, aber ganz andere Eigenschaften hat. Es ist nicht durchsichtig oder durchscheinend, sondern undurchsichtig. Aus seiner Auflösung in Wasser erhält man dieses Salz krystallisirt mit 4 Atomen Wasser, während das Graham'sche Salz nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. — Die Säure in diesem Salze ist daher zwar Metaphosphorsäure, aber doch eine andere Modification, als die des geschmolzenen durchsichtigen Natronsalzes. Die Auflösung des Salzes fällt wie die des letzteren Sal-

zes die Auflösung des Eiweifses nicht, wohl aber erzeugt sie wie letztere einen reichlichen weifsen Niederschlag nach Zusetzen von Essigsäure. Die isolirte Säure fällt das Eiweifs sogleich. — Die merkwürdigste Eigenschaft der Säure dieses Salzes ist die, mit allen Basen auflösliche Verbindungen zu geben, wodurch sie sich wesentlich von allen Modificationen der Phosphorsäure unterscheidet. Die Salze, selbst das Silberoxydsalz, können krystallisirt erhalten werden. In den krystallisirten Salzen sättigt, wie dies bei allen Submodificationen der Metaphosphorsäure der Fall ist, ein Atom der Säure ein Atom einer starken Base. Die Auflösung des Natronsalzes giebt keine Niederschläge mit den Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd, von salpetersaurem Bleioxyd, von Chlorbaryum, von Chlorcalcium, von Chlorstrontium, von schwefelsaurer Magnesia, von schwefelsaurem Eisenoxydul, von schwefelsaurem Zinkoxyd, von schwefelsaurem Kobaltoxyd und von schwefelsaurem Nickeloxyd. Mit den Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Quecksilberoxyds giebt die Auflösung des Natronsalzes anfangs keine Trübung; nach längerer Zeit indessen entsteht ein Niederschlag. Auch in der Auflösung des essigsauren Bleioxyds entsteht eine Fällung.

Man kann die Säure aus der Auflösung des krystallisirten Silberoxydsalzes durch Schwefelwasserstoffgas leicht isoliren. Die isolirte Säure, mit kohlensaurem Natron gesättigt, erzeugt das ursprüngliche Natronsalz. Wird sie mit Ammoniak neutralisirt, so kann aus der Auflösung das krystallisirte Silberoxydsalz dargestellt werden.

Aufser diesen verschiedenen Unterarten der Metaphosphorsäure giebt es noch eine höchst merkwürdige, die mit allen Basen Verbindungen bildet, die in Wasser und in fast allen Säuren unlöslich sind. Diese Salze sind schon seit längerer Zeit unter dem Namen der unlöslichen sauren phosphorsauren Salze bekannt. In neuerer Zeit sind sie von Maddrell untersucht worden. Sie entstehen durch Schmelzen von Salzen mit Phosphorsäure. Zur Darstellung derselben kann man Salze der verschiedensten Art anwenden, Chlormetalle, schwefelsaure, salpetersaure, kohlensaure und chlorsaure Salze, die mit überschüssiger freier Phosphorsäure bis zu + 316° C. erhitzt, und damit so lange geschmolzen werden, bis eine Probe der herausgenommenen erhitzten Masse nach der Auflösung die Auflösung des Eiweifses fällt.

Diese unlöslichen metaphosphorsauren Salze haben ganz die Zusammensetzung anderer metaphosphorsaurer Salze; sie bestehen aus einem Atom der Säure und einem Atom einer starken Base. Sie lösen sich nur durchs Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure auf. Die Säure lässt sich aus ihnen nicht, oder doch nur sehr unvollständig isoliren, wenn man das Kupferoxydsalz, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen will. Besser gelingt die Zerlegung desselben, wenn man das erwähnte Salz mit einer Auflösung von Schwefelnatrium behandelt. Man erhält dann, nach Fleitmann, ein auflösliches metaphosphorsaures Natronsalz, welches von dem oben erwähnten krystallisirten metaphosphorsauren Natron sich unterscheidet, und noch eine andere Submodification der Metaphosphorsäure zu enthalten scheint.

Die unlöslichen metaphosphorsauren Salze entstehen nur, wenn bei der angegebenen Temperatur Salze mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure erhitzt werden; doch kann unter gewissen Umständen auch durch Schmelzen des Graham-schen Salzes ein unlösliches metaphosphorsaures Natron gebildet werden.

ᵇPhosphorsäure (Pyrophosphorsäure). Die Salze dieser Modification der Phosphorsäure entstehen durchs Glühen von solchen ᶜphosphorsauren Salzen, welche nur zwei Atome feuerbeständiger Base gegen eins der Säure haben; enthalten sie deren drei, so bleibt das ᶜphosphorsaure Salz unverändert. Man erhält die ᵇPhosphorsäure am besten, wenn das ᵇphosphorsaure Bleioxyd in Wasser suspendirt, und durch das Ganze ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Säure verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt keinen Niederschlag hervor; nach langer Zeit erzeugt sich eine sehr unbedeutende Trübung. Durch Ammoniak entsteht in der Auflösung eine Fällung. — Barytwasser erzeugt einen Niederschlag, der aber in einem Ueberschuss von Pyrophosphorsäure auflöslich ist; die Auflösung giebt mit Ammoniak eine Trübung.

Eine Auflösung von Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen. Durch Ammoniak wird dann ein, wiewohl nicht sehr starker Niederschlag erzeugt. — Kalkwasser bringt schon einen Niederschlag hervor, wenn es nicht im Uebermaafs hinzugefügt worden, und die Auflö-

sung noch etwas sauer ist; wird indessen ein Uebermaafs von Pyrophosphorsäure hinzugefügt, so löst sich der Niederschlag auf. Durch Ammoniak wird dann in dieser Auflösung kein Niederschlag erzeugt.

Wird zu der Säure Chlorammonium gesetzt, und sie darauf mit Ammoniak übersättigt, so erzeugt eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zwar einen Niederschlag, der aber in sehr vielem Wasser auflöslich ist. Wird zu dieser Auflösung eine Auflösung von ᶜphosphorsaurem Natron hinzugefügt, so entsteht sogleich eine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt gewöhnlich keinen Niederschlag. Durch Sättigung mit Ammoniak wird eine weifse Fällung hervorgebracht, die, wenn die Auflösung der Pyrophosphorsäure etwas lange gestanden hat, oft einen Stich ins Gelbliche hat. — Eine Auflösung von essigsaurem Silberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der aber durch mehr Pyrophosphorsäure aufgelöst wird. — Das pyrophosphorsaure Silberoxyd ist auflöslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sogleich einen weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt, auch nach längerer Zeit, keine Veränderung hervor.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt keinen Niederschlag.

Lässt man die Auflösung der Pyrophosphorsäure längere Zeit stehen, so verwandelt sie sich in ᶜPhosphorsäure. Häufig ist dann die Säure eine Mengung von ᵇ und ᶜPhosphorsäure. Man erhält dann, nach Hinzufügung von salpetersaurem Silberoxyd und sehr allmäligem Sättigen mit Ammoniak, zuerst einen weifsen und später einen gelben Niederschlag. Schnell geschieht die Umwandlung der Pyrophosphorsäure durchs Kochen; nach dem Erkalten giebt sie dann, wenn man sie durch Ammoniak sättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag.

Von den Salzen der Pyrophosphorsäure sind die mit Alkalien in Wasser löslich, die mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlöslich, aber in Säuren auflöslich. Die meisten unlöslichen pyrophosphorsauren Salze sind in einem Uebermaafs einer Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich und bilden mit letzterem auflösliche Doppelsalze. Mehrere dieser Doppelsalze sind aber auch unlöslich, und die einfachen unlösli-

chen pyrophosphorsauren Salze enthalten oft, wenn sie durchs Fällen vermittelst pyrophosphorsauren Natrons erzeugt worden sind, bedeutende Mengen von diesem Salze.

Das pyrophosphorsaure Salz, welches am leichtesten dargestellt werden kann, und aus welchem man die übrigen pyrophosphorsauren Salze, und auch mittelbar die Pyrophosphorsäure selbst bereitet, ist das pyrophosphorsaure Natron, das durchs Glühen des ᶜphosphorsauren Natrons ($\dot{Na}^2 + \dot{\bar{H}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 24\dot{\bar{H}}$) entsteht. Die Auflösung desselben verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs wird durch die Auflösung des Salzes nach dem Zusetzen von Essigsäure keine Fällung bewirkt.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt einen Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure auflöslich ist. In einem Ueberschuss von hinzugesetztem pyrophosphorsauren Natron ist diese Fällung nicht löslich, und in der filtrirten Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure entweder kein Niederschlag, oder nur eine höchst unbedeutende Trübung erzeugt.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt in der Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons einen Niederschlag hervor, der in einer sehr grofsen Menge von letzterer auflöslich ist. Die klare Auflösung trübt sich aber von selbst beim Stehen, und nach 24 Stunden wird in der filtrirten Lösung durch eine Auflösung von oxalsaurem Kali nur eine sehr geringe Fällung von oxalsaurer Kalkerde bewirkt.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt einen Niederschlag, der in einem Ueberschuss des pyrophosphorsauren Natrons auflöslich ist. Durchs Kochen entsteht aber in dieser Auflösung ein starker Niederschlag, der auch beim Erkalten bleibt. Durch Ammoniak wird in der Auflösung der pyrophosphorsauren Magnesia in pyrophosphorsaurem Natron auch nach langem Stehen keine Fällung erzeugt. — Der Niederschlag der pyrophosphorsauren Magnesia ist auch in einem Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia leicht auflöslich. Durchs Kochen wird in dieser Auflösung eine Fällung hervorgebracht, die beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sogleich einen weifsen, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag, der in einem Ueberschuss von pyrophos-

phorsaurem Natron nicht ganz unauflöslich ist. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit lässt das Lackmuspapier unverändert oder bläut dasselbe nur, wenn ein Ueberschuss des Natronsalzes angewandt worden war.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt, obgleich sie freie Salpetersäure enthalten muss, einen starken weifsen Niederschlag, der durch einen Ueberschuss von phosphorsaurem Natron rothgelb wird.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem Uebermaafs von pyrophosphorsaurem Natron auflöslich ist. In dieser Auflösung wird durch Ammoniak ein grauschwarzer, durch Schwefelammonium ein schwarzer, und durch Chlorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag von Quecksilberchlorür erzeugt.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid giebt sogleich keine Fällung. Nach längerer Zeit entsteht ein dichter rother Niederschlag, der sich beim Erhitzen noch schneller bildet.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd erzeugt einen weifslichblauen Niederschlag, der in einem Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöslich ist. Die Auflösung ist blau; durch einen Zusatz von Ammoniak wird sie aber noch dunkler blau. Durch Schwefelammonium wird darin sogleich eine braune Fällung von Schwefelkupfer gebildet. — Auch in einem sehr grofsen Ueberschusse von schwefelsaurem Kupferoxyd löst sich das pyrophosphorsaure Kupferoxyd auf. Durchs Erhitzen wird in der Auflösung ein Niederschlag hervorgebracht, der auch beim Erkalten nicht wieder verschwindet.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt einen weifsen gelatinösen Niederschlag hervor, der leicht in pyrophosphorsaurem Natron auflöslich ist. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird in dieser Auflösung sogleich Schwefelblei erzeugt.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul giebt einen weifsen Niederschlag, der nicht im Ueberschuss des Manganoxydulsalzes, aber wohl im pyrophosphorsauren Natron auflöslich ist. Weder durch Ammoniak, noch selbst durch Schwefelammonium wird in dieser Auflösung eine Fällung hervorgebracht. Auch bei längerem Stehen scheidet sich durch letzteres Reagens kein Schwefelmangan ab.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt einen weifsen Niederschlag, der in pyrophosphorsaurem

Natron auflöslich ist. Durch Schwefelammonium entsteht in der Auflösung sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefeleisen; durch Ammoniak indessen wird die Auflösung nicht getrübt, sie erhält nur dadurch eine dunklere Farbe. — Auch in einem Ueberschuss der Eisenoxydulauflösung ist das pyrophosphorsaure Eisenoxydul löslich.

Eine Auflösung von Eisenchlorid giebt einen weifsen Niederschlag, der von einem Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Natron leicht auflöslich ist. Durch Schwefelammonium entsteht in der fast ungefärbten Auflösung sogleich eine schwarze Fällung von Schwefeleisen; Ammoniak indessen trübt die Auflösung nicht, sie wird nur dadurch sogleich blutroth.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erzeugt einen weifsen Niederschlag, der sich in pyrophosphorsaurem Natron auflöst. Die Auflösung wird nicht durch Ammoniak und nicht durchs Kochen getrübt, wohl aber wird in ihr durch Schwefelammonium Schwefelzink gefällt. — Auch in einem Ueberschuss der schwefelsauren Zinkoxydauflösung ist der Niederschlag löslich. Durchs Kochen wird die Auflösung stark getrübt, die Trübung verschwindet nicht beim Erkalten.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschuss des pyrophosphorsauren Natrons auflöslich ist. Die Auflösung wird durchs Erhitzen getrübt, die Trübung verschwindet nicht beim Erkalten. Durch Schwefelammonium wird in ihr sogleich Schwefelcadmium gefällt.

In einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd erzeugt sich eine weifslich grüne Fällung, welche leicht im Natronsalze auflöslich ist. Durchs Erhitzen wird die Auflösung nicht getrübt. Chlornickel verhält sich ebenso, nur wird die Auflösung des Niederschlags im überschüssigen Natronsalze durchs Erhitzen getrübt, und beim Erkalten nicht klar. Durch Schwefelammonium entsteht in diesen Auflösungen sogleich Schwefelnickel.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd wird blassroth gefällt; der Niederschlag ist im Natronsalze leicht auflöslich. Die Auflösung ist roth; durchs Erhitzen wird sie vollkommen blau, ohne sich zu trüben; beim Erkalten erhält sie aber die rothe Farbe wieder. Schwefelammonium erzeugt in ihr sogleich Schwefelkobalt.

Eine Auflösung von Alaun giebt einen weifsen Niederschlag,

der im Natronsalze auflöslich ist. In dieser Auflösung wird weder durch Ammoniak, noch durch Schwefelammonium eine Fällung hervorgebracht. — Auch in überschüssiger Alaunauflösung löst sich der Niederschlag auf.

Eine Auflösung von *salpetersaurem Wismuthoxyd* bringt, obgleich sie freie Säure enthält, einen weifsen Niederschlag hervor, der im Natronsalze auflöslich ist. Durchs Erhitzen entsteht ein Niederschlag. Schwefelammonium erzeugt in ihr Schwefelwismuth.

Die auflöslichen pyrophosphorsauren Salze, namentlich das pyrophosphorsaure Natron, erhalten sich in der wässerigen Auflösung unverändert, und weder durch Kochen, noch durch langes, selbst Jahre langes Stehen wird die Säure darin in cPhosphorsäure verwandelt. Auch durch einen Ueberschuss von Alkali wird keine Veränderung bewirkt; man kann die Auflösungen der pyrophosphorsauren Salze damit selbst bis zur Trockniss abdampfen, ohne dass sich cPhosphorsäure bildet. Kocht man unlösliche pyrophosphorsaure Salze mit einer Auflösung von Kalihydrat, so wird ihnen unveränderte Pyrophosphorsäure entzogen. Nur erst durchs Schmelzen mit einem Ueberschuss von den Hydraten oder den Carbonaten der Alkalien wird die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in cPhosphorsäure bewirkt, aber zur vollkommenen Umwandlung ist es nothwendig, dass das pyrophosphorsaure Salz auch durch Schmelzen mit den Alkalien vollständig zersetzt werde. Dies geschieht bei den Erdsalzen, namentlich bei dem Kalkerdesalze, Baryterdesalze und selbst bei dem Magnesiasalze nicht vollständig.

Durch Säuren hingegen wird die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in ihren Salzen in cPhosphorsäure schon in den Auflösungen bewirkt. Versetzt man die auflöslichen alkalischen Salze in der Kälte mit Salpetersäure, oder löst die unlöslichen pyrophosphorsauren Salze kalt in dieser Säure auf, so ist in den Auflösungen noch Pyrophosphorsäure enthalten; durchs Kochen aber, so wie durch langes Stehen entsteht cPhosphorsäure. Eben so wirkt Chlorwasserstoffsäure. Es ist aber schwer, die letzten Spuren der Pyrophosphorsäure auf diese Weise in cPhosphorsäure zu verwandeln. Am besten geschieht dies, nach *Weber*, durch Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure.

Es giebt noch eine zweite Modification der Pyrophosphorsäure, welche Salze bildet, die in Wasser und auch in Säuren unlöslich sind. Sie ähneln den unlöslichen metaphosphorsauren

Salzen (S. 513) und werden auch auf eine ähnliche Weise, wie diese erzeugt, nämlich durchs Erhitzen von Salzen mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure. Das Erhitzen muss nur nicht bis zu 316° C. verstärkt werden, denn sonst bilden sich metaphosphorsaure Salze. Aus dem unlöslichen pyrophosphorsauren Kupferoxyd lässt sich die Pyrophosphorsäure leicht durch Schwefelwasserstoffgas isoliren.

ᶜPhosphorsäure (gewöhnliche Phosphorsäure). Nur diese Modification der Säure findet sich in der Natur und kommt bei Untersuchungen am häufigsten vor. Alle Modificationen der Säuren ᵃ und ᵇ lassen sich leicht in diese verwandeln. Es geschieht am besten, wenn die Salze der anderen Modificationen mit einem Uebermaafs von kohlensauren Alkalien geschmolzen werden, doch muss dabei eine vollständige Ausscheidung der Base stattfinden. Eben so wird in ihnen durch Behandlung mit Säuren, namentlich mit concentrirter Schwefelsäure, diese Umwandlung bewirkt.

Die Auflösung der Phosphorsäure verhält sich gegen Reagentien folgendermafsen:

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt nur eine unbedeutende Trübung; durchs Zusetzen von Ammoniak entsteht aber sogleich ein starker Niederschlag. — Barytwasser bringt schon eine Fällung hervor, wenn die Flüssigkeit auch noch sauer ist. — Durch kohlensaure Baryterde wird in der Kälte die Phosphorsäure nicht vollständig aus ihrer Auflösung abgeschieden. Die nach mehreren Tagen abfiltrirte Flüssigkeit giebt noch einen Niederschlag durch Hinzufügung von Schwefelsäure.

Eine Auflösung von Chlorcalcium giebt keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen. Durch Ammoniak aber entsteht sogleich eine starke Fällung. — Kalkwasser erzeugt einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit auch noch etwas sauer ist; er verschwindet jedoch durch mehr Phosphorsäure.

Wird zu der Säure Chlorammonium gesetzt, und sie darauf mit Ammoniak übersättigt, so erzeugt eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia eine Fällung. Die kleinsten Quantitäten Phosphorsäure werden bei einem Ueberschuss des Magnesiasalzes, wenigstens nach einiger Zeit, auf diese Weise vollständig gefällt. Der Niederschlag ist krystallinisch, und setzt sich zum Theil an den inneren Wänden des Glases ab. Reibt man dieselben

mit einem Glasstabe, nachdem man so eben die Flüssigkeiten im verdünnten Zustande vermischt hat, so werden die geriebenen Stellen durch das Absetzen des Niederschlages sichtbar.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt nach Sättigung mit Ammoniak einen gelben, in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Essigsaures Silberoxyd giebt einen gelben Niederschlag, der aber in mehr hinzugefügter Phosphorsäure löslich ist.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sogleich einen starken weifsen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag, der in vieler Salpetersäure löslich ist, und beim Stehen krystallinisch wird.

Durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid entsteht keine Veränderung.

In einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd entsteht sogleich ein starker weifser Niederschlag.

Eine verdünnte und filtrirte Auflösung von Eiweifs erzeugt keine Fällung.

Wird die concentrirte Auflösung der Phosphorsäure längere Zeit gelinde erhitzt, so dass sich noch nichts von ihr verflüchtigt hat, und sie nach dem Erkalten zu einem sehr dicken Syrup erstarrt ist, so giebt sie nach ihrer Auflösung in Wasser mit Eiweifs keinen Niederschlag, auch nicht mit einer Auflösung von Chlorbaryum, doch nach längerer Zeit eine unbedeutende Trübung; mit Ammoniak erfolgt aber dann eine starke voluminöse Fällung. Nach der Sättigung mit Ammoniak wird durch salpetersaures Silberoxyd ein weifser Niederschlag erzeugt. Die ᶜPhosphorsäure ist also durch das Erhitzen in ᵇPhosphorsäure (Pyrophosphorsäure) verwandelt worden.

Erhitzt man darauf die Säure noch stärker, so dass sie schon sich stark zu verflüchtigen anfängt, so giebt ihre Auflösung in Wasser mit Eiweifs sogleich einen starken Niederschlag, selbst wenn sie sehr verdünnt ist. Auch in einer Auflösung von Chlorbaryum wird sogleich eine dicke Fällung erzeugt, und mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht nach Sättigung mit Ammoniak ein weifser Niederschlag. Die Phosphorsäure ist also durch stärkeres Glühen in ᵃPhosphorsäure (Metaphosphorsäure) verwandelt worden, und zwar, wie es scheint, in dieselbe Submodification, die durch das Verbrennen des Phosphors entsteht.

Bei einem gewissen schnellen Erhitzen kann man dagegen eine Säure erhalten, deren wässerige Auflösung mit Eiweifs einen starken, hingegen mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, und nach der Sättigung mit Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd eine weifse Fällung giebt, in welcher man deutlich nach einiger Zeit eine gelbe Einmengung bemerken kann. Es scheint sich in diesem Falle die Säure zu bilden, die man aus dem metaphosphorsauren Silberoxyd abscheiden kann, gemengt mit etwas unzersetzter ᶜPhosphorsäure.

Von den Salzen der Phosphorsäure sind die mit Alkalien löslich, die mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlöslich, in Säuren und auch in freier Phosphorsäure dagegen löslich. Es giebt aber auch in Wasser unlösliche Doppelsalze von phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren Erden, wie z. B. die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, so wie die Verbindungen des phosphorsauren Kali's und Natrons mit den Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden. — Die Phosphorsäure sättigt gewöhnlich drei Atome Base, aber häufig wird in diesen Salzen ein Atom der feuerbeständigen Base durch ein Atom Wasser ersetzt. Diese Salze gehen durch das Glühen in pyrophosphorsaure Salze über. Wenn aber in den ᶜphosphorsauren Salzen zwei Atome der feuerbeständigen Base durch zwei Atome Wasser ersetzt sind (saure phosphorsaure Salze), so erhält man durchs Glühen metaphosphorsaure Salze. Sind jedoch in dem phosphorsauren Salze drei Atome einer feuerbeständigen Base enthalten, so bleibt das Salz nach dem Glühen ein ᶜphosphorsaures. In diesem Falle ist aber das dritte Atom der Base gewöhnlich mit minderer Verwandtschaft gebunden, als die beiden andern, und ist das Salz ein auflösliches alkalisches, so wird in der Auflösung allmälig schon durch die Kohlensäure der Luft ein Atom der feuerbeständigen Base ausgeschieden und durch ein Atom Wasser ersetzt.

Die Auflösung eines auflöslichen phosphorsauren Salzes, namentlich die des Natronsalzes, welches zwei Atome Natron und ein Atom Wasser, das die Stelle einer Base vertritt, enthält, und das von allen phosphorsauren Salzen das wichtigste ist, verhält sich gegen Reagentien folgendermafsen:

In einer verdünnten und filtrirten Auflösung von Eiweifs wird durch die Auflösung des Salzes, auch nach dem Zusetzen von Essigsäure, keine Fällung bewirkt.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt einen starken

Niederschlag, der weder in einem Ueberschuss von phosphorsaurem Natron, noch von Chlorbaryum auflöslich ist.

Eine Auflösung von Chlorcalcium verhält sich ähnlich. In einem Ueberschuss von Chlorcalcium sind Spuren der Fällung auflöslich, und können aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen werden.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia bewirkt einen Niederschlag. In verdünnten Auflösungen erscheint derselbe erst beim Kochen (S. 46). Der Niederschlag ist unauflöslich in phosphorsaurem Natron, aber auflöslich im Ueberschuss der schwefelsauren Magnesia. Versetzt man diese klare Auflösung mit Ammoniak, so entsteht eine starke Fällung, von welcher ein Theil, der aus Magnesiahydrat besteht, in Chlorammonium auflöslich, ein anderer Theil, der aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia besteht, darin unlöslich ist. — Die klare Auflösung der phosphorsauren Magnesia in schwefelsaurer Magnesia erzeugt einen starken Niederschlag beim Kochen, der aber beim Erkalten vollständig verschwindet, und bei erneutem Kochen wieder erscheint. Wiederholt man indessen diesen Versuch sehr oft, so verschwindet endlich der durchs Kochen erzeugte Niederschlag nicht vollständig mehr beim Erkalten.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt sogleich einen gelben Niederschlag hervor, der im phosphorsauren Natron und im Silberoxydsalze nicht löslich ist. Die über der Fällung stehende Flüssigkeit röthet das Lackmuspapier stark. Der Niederschlag ist in Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt eine weifse Fällung, die in einem Ueberschuss der Quecksilberoxydlösung nicht unlöslich ist. Da diese aber immer freie Säure enthält, so kann die Löslichkeit des Niederschlages auch von dieser herrühren.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bewirkt einen weifsen, in einem Ueberschuss der Quecksilberoxydullösung unlöslichen Niederschlag.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt zuerst keine Veränderung. Nach längerem Stehen erfolgt ein geringer rother Absatz, der sich durchs Erhitzen schneller und reichlicher erzeugt. Die Einwirkung ist ähnlich der des pyrophosphorsauren Natrons (S. 517).

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd

giebt einen weifslichblauen Niederschlag, der in einer grofsen Menge der Kupferoxydlösung auflöslich ist. In der klaren Auflösung entsteht durchs Erhitzen ein starker Niederschlag, der beim Erkalten vollständig verschwindet.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt einen weifsen, in einem Uebermaafs der Bleioxydauflösung nicht löslichen Niederschlag. Derselbe ist in Essigsäure ganz unlöslich.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul erzeugt einen weifsen Niederschlag, der nur in einem sehr bedeutenden Ueberschuss der Manganoxydullösung löslich ist. In dieser Lösung entsteht durchs Kochen eine Fällung, die beim Erkalten vollständig verschwindet.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der in einem Ueberschuss der Oxydullösung leicht auflöslich ist. Durchs Erhitzen entsteht eine dicke Fällung, die nicht ganz vollständig beim Erkalten sich auflöst.

In einer Auflösung von Eisenchlorid entsteht ein weifser, in einem Uebermaafs der Eisenchloridlösung leicht auflöslicher Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd bringt einen weifsen, in einem Ueberschuss der Zinkoxydlösung leicht löslichen Niederschlag hervor. In der Auflösung entsteht durchs Erhitzen zwar eine Trübung, aber keine bedeutende; sie verschwindet beim Erkalten nicht vollständig.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd giebt einen weifsen, in einem Uebermaafs der Cadmiumauflösung leicht löslichen Niederschlag. Die Auflösung giebt eine starke Fällung durchs Erhitzen, die aber beim Erkalten vollständig verschwindet.

Die Auflösung von Nickelchlorid giebt einen weifslichgrünen, im Ueberschuss der Nickellösung löslichen Niederschlag. Die Auflösung, die durchs Kochen einen Niederschlag erzeugt, wird beim Erkalten vollständig klar.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd bringt einen blauen, im Ueberschuss der Kobaltauflösung löslichen Niederschlag hervor. Die Auflösung ist roth. Durchs Kochen wird in ihr ein rother Niederschlag erzeugt, der sich beim Erkalten wieder vollständig auflöst.

Eine Auflösung von Alaun giebt einen weifsen Niederschlag, der in einem bedeutenden Ueberschuss der Alaunauflösung lös-

lich ist. In der Auflösung wird durchs Erhitzen eine starke Fällung erzeugt, die gröfstentheils, aber nicht völlig, beim Erkalten verschwindet.

Eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd giebt einen weifsen, in überschüssiger Wismuthlösung nicht löslichen Niederschlag.

Die phosphorsauren Verbindungen, in welchen oft die Gegenwart der Phosphorsäure, besonders wenn dieselbe sich nur in geringer Menge darin findet, schwer zu entdecken ist, lassen sich noch durch folgende Mittel erkennen.

Setzt man zu einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak so viel Chlorwasserstoffsäure oder besser Salpetersäure, dass der anfangs entstandene Niederschlag verschwindet, und darauf auch nur eine höchst geringe Menge einer Lösung einer phosphorsauren Verbindung, so wird die Flüssigkeit gelb und setzt selbst bei den geringsten Mengen von Phosphorsäure einen gelben Niederschlag ab, der aus Molybdänsäure besteht, verbunden mit nicht sehr bedeutenden Mengen von Ammoniak und Phosphorsäure, mit diesen vielleicht eine sogenannte Amidverbindung bildend. Ist die phosphorsaure Verbindung im Wasser unlöslich, so wird sie in ihrer Auflösung in Säuren, namentlich in Salpetersäure angewandt. Durchs Erhitzen wird die Fällung beschleunigt. Der gelbe Niederschlag ist in Ammoniak auflöslich, so wie auch in einem Uebermaafs des phosphorsauren Salzes. Deshalb werden auf diese Weise gerade leicht geringe Mengen von Phosphorsäure aufgefunden, während gröfsere Mengen derselben sich der Wahrnehmung entziehen können, weil in diesem Falle eine sehr grofse Menge des molybdänsauren Salzes nothwendig ist, um nach Uebersättigung vermitttelst Salpetersäure den gelben Niederschlag hervorzubringen. — Dieses Reagens für die Phosphorsäure, das von Svanberg und Struve angegeben worden ist, scheint das empfindlichste zu sein, denn durch dasselbe können so kleine Mengen aufgefunden werden, wie dies durch andere Mittel nicht möglich ist.

Man kann deutlich den gelben Niederschlag erkennen, wenn er auch aus einer gefärbten Flüssigkeit gefällt wird, wie z. B. aus einer salpetersauren Auflösung von phosphorsaurem Kupferoxyd, oder aus sauren Auflösungen anderer gefärbter phosphorsaurer Oxyde.

Es ist hierbei aber zu bemerken, dass nur Phosphorsäure

und die Salze derselben diese Reaction hervorbringen können. Die anderen Modificationen der Phosphorsäure geben mit dem molybdänsauren Ammoniak nur dann den gelben Niederschlag, wenn sie durch die hinzugesetzte Salpetersäure in ᶜPhosphorsäure verwandelt werden. Dieses geschieht bekanntlich in der Kälte oft sehr langsam und unvollständig. Man kann daher in verdünnten Auflösungen das pyrophosphorsaure Natron sehr lange mit dem molybdänsauren Ammoniak und mit freier Salpetersäure zusammen stehen lassen, ohne eine Einwirkung zu bemerken. Bringt man aber das Ganze zum Kochen, so erhält man sogleich eine gelbe Flüssigkeit und bald darauf einen gelben Niederschlag.

Keine andere Säure, aufser noch Arseniksäure, zeigt gegen das molybdänsaure Ammoniak ein ähnliches Verhalten. Die Arseniksäure ist aber selbst in kleinen Mengen leicht von der Phosphorsäure zu unterscheiden.

Um in äufserst kleinen Mengen phosphorsaurer Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure wahrzunehmen, haben Thénard und Vauquelin folgende Methode empfohlen: Man legt auf den Boden einer an einem Ende zugeschmolzenen kleinen Glasröhre etwas metallisches Kalium oder Natrium, und darauf die kleine Menge der auf Phosphorsäure zu untersuchenden Verbindung, von welcher man selbst nur ein halbes Milligramm anzuwenden braucht, die aber ganz trocken sein muss. Man erhitzt das Ganze vorsichtig bis zum Glühen, wobei das Kalium oder Natrium die Phosphorsäure zu Phosphormetall reducirt. Der Ueberschuss des angewandten Kaliums oder Natriums wird durch etwas Quecksilber fortgenommen, welches man nach dem Erkalten in die kleine Glasröhre bringt, und bald darauf abgiefst. Darauf bläst man durch eine feine Röhre behutsam auf die Masse in der Glasröhre, um sie durch die ausgeathmete Luft zu befeuchten. Wenn sie dann herausgenommen wird, riecht sie stark und charakteristisch nach Phosphorwasserstoffgas. — Diese Methode, welche oft ein sehr zweideutiges Resultat giebt, ist indessen durch die so eben erwähnte, vermittelst der Molybdänsäure die Phosphorsäure zu entdecken, ganz entbehrlich geworden.

Die phosphorsauren Salze sind feuerbeständig, wenn die Base, mit welcher die Phosphorsäure verbunden ist, feuerbeständig ist. Auch aus den sauren phosphorsauren Salzen mit feuerbeständiger Base wird durchs Glühen keine Phosphorsäure verflüchtigt. Die meisten von ihnen sind bei höherer Temperatur

schmelzbar, besonders die sauren phosphorsauren Verbindungen. Wie die Modificationen der Phosphorsäure durchs Glühen und Schmelzen gebildet werden, ist im Vorhergehenden erörtert worden. Während die nicht geglühten phosphorsauren Salze, welche im Wasser unlöslich sind, sich in Säuren auflösen, widerstehen einige metaphosphorsaure und einige pyrophosphorsaure Salze der Einwirkung der Säuren und sind in ihnen unlöslich. Durchs Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali werden die in Wasser und in Säuren unlöslichen phosphorsauren Salze meistentheils zersetzt; jede Modification der Säure wird dadurch in Phosphorsäure verwandelt, und an das Alkali gebunden, während in den meisten Fällen die mit der Phosphorsäure verbunden gewesene Base ausgeschieden wird.

Sehr viele phosphorsaure Salze werden beim Glühen durch Kohle zersetzt, besonders solche, deren Basen dadurch reducirt werden. Es bildet sich dann in manchen Fällen ein Phosphormetall, in anderen hingegen, besonders wenn ein Ueberschuss von Phosphorsäure zugegen ist, wird Phosphor sublimirt. Die neutralen und basischen Verbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden werden durchs Glühen mit Kohle nicht zersetzt, wenn nicht Kieselsäure oder eine andere feuerbeständige Säure hinzugefügt worden ist.

Bei qualitativen Untersuchungen konnte sonst die Gegenwart der Phosphorsäure oft leicht übersehen werden, besonders wenn die Verbindungen viele Bestandtheile enthalten, und noch andere Säuren darin vorhanden sind, die sich gegen Reagentien ähnlich wie die Phosphorsäure verhalten. Da man aber in dem molybdänsauren Ammoniak ein so vortreffliches unzweideutiges Reagens für die kleinsten Mengen der Phosphorsäure, wenn dieselbe auch mit mannigfaltigen anderen Substanzen verbunden ist, gefunden hat, so ist dies jetzt weniger zu befürchten.

Ist die Phosphorsäure an eine alkalische Erde oder an Talkerde gebunden, so kann man schon auf die Gegenwart der Phosphorsäure schliefsen, wenn die Verbindung aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure durch Uebersättigung mit Ammoniak wieder als weifser Niederschlag gefällt wird. Man muss sich indessen durch andere Versuche überzeugt haben, dass nicht Arseniksäure und einige andere, namentlich organische Säuren zugegen sind, die ebenfalls mit den genannten Basen im Wasser unlösliche Verbindungen bilden.

Sicherer kann man in diesen Verbindungen die Gegenwart der Phosphorsäure bei Abwesenheit der genannten Säuren finden, wenn man die Verbindung in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und darauf nur gerade so viel Ammoniak hinzufügt, als zur Sättigung der freien Salpetersäure erforderlich ist. Es entsteht dann der gelbe Niederschlag des phosphorsauren Silberoxyds. Hierbei ist aber nothwendig, die Auflösung der Verbindung in Salpetersäure so concentrirt wie möglich zu machen, und nachher zur Sättigung derselben keinen Ueberschuss von Ammoniak hinzuzufügen, weil durch diesen die phosphorsaure Verbindung gefällt werden würde, während sich das Silberoxyd auflöst. Aber selbst, wenn durch einen grofsen Ueberschuss von Ammoniak die phosphorsaure Erde gefällt wird, so bleibt der Niederschlag noch lange in der Kälte gelb, und das Ammoniak löst in diesem Falle nur langsam das phosphorsaure Silberoxyd auf. Erwärmt man ihn aber, so wird er sogleich weifs und besteht nur aus phosphorsaurer Erde. — Hat man zu wenig von dem Niederschlage der phosphorsauren Erden, um mit Sicherheit aus der Auflösung desselben in Salpetersäure den gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd zu erhalten, so muss man wenigstens denselben in seiner Auflösung durch molybdänsaures Ammoniak prüfen.

Schwieriger aber ist die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie an Thonerde gebunden ist. Die phosphorsaure Thonerde verhält sich gegen die meisten Reagentien wie reine Thonerde; die saure Auflösung wird durch Ammoniak eben so gefällt, und die gefällte phosphorsaure Thonerde durch ein Uebermaafs einer Auflösung von Kalihydrat und durch freie Säure eben so aufgelöst, wie reine Thonerde. Um in der phosphorsauren Thonerde die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, löst man sie erst in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt darauf so viel von einer Auflösung von Kalihydrat hinzu, dass die dadurch zuerst gefällte phosphorsaure Thonerde wieder vollständig aufgelöst wird, und fügt dann zu der Auflösung eine Auflösung von Kieselsäure in Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit). Es wird dadurch die Thonerde in Verbindung mit Kieselsäure und Kali als eine unlösliche, gelatinöse Masse, entweder sogleich oder nach einer Weile, niedergeschlagen. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann eine Auflösung von Chlorcalcium, worauf, wenn Phosphorsäure vorhanden ist, ein Niederschlag

von phosphorsaurer Kalkerde entsteht. Besser ist es aber, zu der alkalischen Flüssigkeit, besonders wenn das Kali etwas Kohlensäure enthalten haben sollte, einen sehr kleinen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen, und dann Chlorcalcium und etwas Ammoniak zur Sättigung der Säure hinzuzufügen. — Man kann auch die phosphorsaure Thonerde in Salpetersäure auflösen, und auf dieselbe Weise durch kieselsaures Kali die Thonerde fällen, wie es oben gezeigt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit Salpetersäure neutralisirt, und die Phosphorsäure durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd als phosphorsaures Bleioxyd gefällt, das als solches sehr leicht durch sein Verhalten vor dem Löthrohre erkannt werden kann. — Schneller und leichter indessen findet man die Gegenwart der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde dadurch, dass man sie in möglichst wenig Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit so viel Ammoniak versetzt, als gerade nur zur Sättigung der freien Säure erfordert wird; es zeigt sich dann der gelbe Niederschlag des salpetersauren Silberoxyds. — Aber auch in diesem Falle findet man die Phosphorsäure am schnellsten, wenn man die phosphorsaure Thonerde in Salpetersäure auflöst, und zu der Auflösung molybdänsaures Ammoniak hinzufügt.

Häufig sucht man die Phosphorsäure in ihrer Verbindung mit Thonerde auf die Weise zu entdecken, dass man dieselbe in Chlorwasserstoffsäure auflöst, zur Auflösung zuerst Weinsteinsäure, und darauf Auflösungen von Chlorammonium und schwefelsaurer Magnesia hinzufügt, und das Ganze mit Ammoniak übersättigt. Es bleibt die Thonerde aufgelöst, während die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird, in welcher die Phosphorsäure nach den oben beschriebenen Methoden gefunden werden kann. Diese Methode verdient indessen weniger, als die erwähnten empfohlen zu werden.

Ist die Phosphorsäure mit Metalloxyden verbunden, die aus den mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Auflösungen durch Schwefelammonium, aber nicht aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, also mit den Oxyden des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans, so fällt man diese gewöhnlich aus ihren Auflösungen in Säuren durch Schwefelammonium, nachdem vorher die saure Auflösung mit Ammoniak übersättigt

worden ist. Die von dem entstandenen Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer und lässt sie an einem warmen Orte so lange digeriren, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die Flüssigkeit trennt man dann von dem durch Zerstörung des überschüssig zugesetzten Schwefelammoniums ausgeschiedenen Schwefel, und sättigt sie durch Ammoniak. Besser ist es jedoch, zu der abfiltrirten Flüssigkeit so viel kohlensaures Natron zu setzen, dass sie noch etwas sauer bleibt und das Lackmuspapier noch sehr deutlich röthet, und dann das Gefäfs längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen, damit das Kohlensäuregas so vollständig wie möglich entweicht, worauf man dann so viel Ammoniak hinzufügt, dass das Lackmuspapier schwach gebläut wird. Dazu wird dann eine Auflösung von Chlorbaryum oder besser noch von Chlorcalcium gesetzt, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde oder Kalkerde entsteht, wenn nämlich Phosphorsäure zugegen ist, und keine anderen Säuren, die mit den alkalischen Erden ebenfalls unlösliche Salze bilden, darin vorhanden sind. Die Sättigung der sauren Flüssigkeit durch kohlensaures Natron ist deshalb der durch Ammoniak vorzuziehen, weil die phosphorsaure Kalkerde und Baryterde, wie oben schon angeführt worden ist, in Flüssigkeiten, die Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthalten, etwas auflöslich sind; in der durch Ammoniak gesättigten Flüssigkeit entsteht daher bisweilen durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum kein Niederschlag, wenn man nur sehr wenig von der zu untersuchenden phosphorsauren Verbindung angewandt hat. — Man kann indessen sicherer noch die Gegenwart der Phosphorsäure finden, wenn man sich einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde bedient. Die von dem Schwefelmetall und vom überschüssigen Schwefelammonium getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde versetzt, wozu man so viel freies Ammoniak und Chlorammonium hinzugefügt hat, dass der entstandene Niederschlag von Talkerdehydrat dadurch vollständig aufgelöst wird. Es entsteht dann ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, welche in Auflösungen von ammoniakalischen Salzen unlöslich ist. Die Anwendung der schwefelsauren Talkerde hat den grofsen Vortheil, dass in der Flüssigkeit die gröfsten Mengen von Chlorammonium und von Schwefelsäure enthalten sein können, ohne dass die Gegenwart dieser Substan-

zen nachtheilig auf die Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde wirken kann.

Will man die Gegenwart der Phosphorsäure in der oben genannten Verbindung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd finden, so muss man dieselbe in Salpetersäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, mit Schwefelammonium das Oxyd als Schwefelmetall fällen, und in der filtrirten Flüssigkeit den Ueberschuss des Fällungmittels durch Salpetersäure zerstören. Wenn die Flüssigkeit so lange erwärmt worden ist, dass sie durchaus nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, so wird sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und mit gerade so viel Ammoniak versetzt, als zur Sättigung der freien Säure nothwendig ist. Es fällt dann gelbes phosphorsaures Silberoxyd. Hat sich in der Auflösung zu viel salpetersaures Ammoniak gebildet, und ist die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure sehr gering, so kann man oft keine Fällung von phosphorsaurem Silberoxyd hervorbringen. Wenn ferner nicht jede Spur von Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit verjagt worden ist, so kann dadurch etwas Silberoxyd als schwarzes Schwefelsilber gefällt werden, von welchem eine sehr kleine Menge die gelbe Farbe des phosphorsauren Silberoxyds sehr verändern kann.

Wenn die erwähnten phosphorsauren Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst werden, so sind zwar mehrere derselben gefärbt, aber dennoch kann auch in diesen die Gegenwart der Phosphorsäure vermittelst molybdänsauren Ammoniaks leicht und sicher nachgewiesen werden.

Wenn die Phosphorsäure mit einem Metalloxyde verbunden ist, das sich aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niederschlagen lässt, so fällt man es hierdurch. In der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit verjagt man durch Erhitzen den aufgelösten Schwefelwasserstoff, und untersucht sie dann auf die Art auf Phosphorsäure, wie es so eben beschrieben worden ist. — Aber auch hierbei kann durch Auflösung der Verbindung in Salpetersäure vermittelst molybdänsauren Ammoniaks die Phosphorsäure noch leichter und unmittelbar entdeckt werden.

Ist die Phosphorsäure mit einem Metalloxyde verbunden, das sich zwar weder aus den sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas, noch aus der mit Ammoniak gesättigten oder über-

sättigten Auflösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetall fällen lässt, das aber in einer Auflösung von Kalihydrat unlöslich ist, so kann man wenigstens den gröfsten Theil der Phosphorsäure von dem Metalloxyde dadurch trennen, dass man die phosphorsaure Verbindung in einer möglichst kleinen Menge Säure auflöst und mit einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat kocht. Das Oxyd wird dadurch, gewöhnlich mit der ihm eigenthümlichen Farbe, und mit einem kleinen Theile Phosphorsäure verbunden, gefällt, während der gröfste Theil der Phosphorsäure in der davon abfiltrirten Flüssigkeit mit Kali verbunden enthalten ist. In dieser findet man die Phosphorsäure auf die oben angeführte Weise. Andere Säuren, die gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten wie die Phosphorsäure zeigen, werden auf dieselbe Weise von der mit ihnen verbundenen Base abgeschieden. Auf die angeführte Weise findet man die Gegenwart der Phosphorsäure, wenn sie mit Chromoxyd und Ceroxydul verbunden war; ebenfalls kann man die Phosphorsäure, wenn sie mit Talkerde, Manganoxydul, den Oxyden des Eisens, Nickeloxyd und andern Basen verbunden war, auf diese Weise oft schneller finden, als durch die anderen, früher erwähnten Methoden.

Wenn die Phosphorsäure mit vielen Basen verbunden ist, und man diese bei quantitativen Untersuchungen von der Phosphorsäure trennen will, um sie näher untersuchen zu können, so kann man sich ebenfalls dieser Methode bedienen, durch Kalihydrat den gröfsten Theil der Phosphorsäure den Basen zu entreifsen. Da aber einerseits manche phosphorsauren Salze, namentlich im geglühten Zustande, der Einwirkung einer Kalihydratauflösung widerstehen, andererseits mehrere Basen in der Kaliauflösung auflöslich sind, so ist es meistens besser, die phosphorsauren Salze im trockenen Zustande mit der dreifachen Menge von trockenem kohlensauren Natron zu schmelzen. Behandelt man dann die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses neben überschüssigem kohlensauren Natron phosphorsaures Natron auf, während die Basen theils im reinen, theils auch bisweilen im kohlensauren Zustande ungelöst zurückbleiben, und weiter untersucht werden können.

Aber auch diese Methode giebt oft nur unvollkommene Resultate. Manche phosphorsaure Salze, und gerade solche, welche am meisten bei qualitativen Untersuchungen vorkommen können, wie phosphorsaure Kalkerde und Magnesia, werden nur, namentlich erstere, sehr unvollkommen durchs Schmelzen mit

kohlensaurem Natron zersetzt, und andere, wie phosphorsaure Thonerde lösen sich oft ganz im kohlensauren Alkali nach dessen Lösung im Wasser auf.

Die beste und sicherste Methode, um fast alle Basen mit wenigen Ausnahmen auch bei qualitativen Untersuchungen vollkommen von der Phosphorsäure zu trennen, so dass man sie nicht nur leicht und sicher ihrer Natur nach untersuchen kann, sondern dass auch die Untersuchung und Erkennung der Phosphorsäure selbst keine Schwierigkeiten hat, ist die, welche man in gleichen Fällen auch bei quantitativen Untersuchungen anwendet. Man löst die Verbindung in Salpetersäure auf, und behandelt die Auflösung mit metallischem Quecksilber. Da diese Methode ganz ausführlich im zweiten Theile dieses Werkes S. 527 beschrieben wird, und sie bei qualitativen Untersuchungen mit den nämlichen Vorsichtsmaafsregeln wie bei quantitativen Analysen ausgeführt werden muss, so kann hier darauf verwiesen werden.

Ist ein phosphorsaures Salz in einer Lösung neben einem Chlormetall enthalten, so fällt man aus der Auflösung, zu welcher man, wenn sie nicht schon an sich freie Säure enthält, etwas Salpetersäure setzt, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber. In der filtrirten Flüssigkeit entdeckt man die Phosphorsäure durch vorsichtiges Sättigen mit Ammoniak, indem sich alsdann ein gelber Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd ausscheidet.

Ist ein phosphorsaures Salz mit einem schwefelsauren Salze verbunden, wie dies häufig der Fall ist, so kann man, wenn die Basen der Salze Alkalien sind, und sie sich daher im Wasser auflösen, zur Auffindung der Phosphorsäure sich einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde bedienen, und dieselbe mit den Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die oben angeführt worden sind, um den Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde zu erhalten.

Durch das Löthrohr lässt sich die Phosphorsäure in den festen phosphorsauren Verbindungen, nach Berzelius, auf folgende Weise entdecken: Man schmelzt etwas von der zu untersuchenden Verbindung mit Borsäure auf Kohle zusammen, und schiebt, nachdem das Aufblähen aufgehört hat, ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht von Eisen so in die Kugel, dass er zu beiden Seiten aus derselben hervorragt; darauf erhitzt man dieselbe stark mit der innern Flamme. Die erhaltene Glasperle wird nach dem Erkalten von der Kohle genommen und auf dem Ambofs,

mit Papier bedeckt, durch einen leichten Hammerschlag zerschlagen; hierbei scheidet sich das entstandene Phosphoreisen als ein rundes metallisches Korn ab, das magnetisch und spröde ist, und bei stärkeren Hammerschlägen zerspringt. Auf diese Weise kann aber ein kleiner Gehalt von Phosphorsäure in der zu untersuchenden Substanz nicht gefunden werden; auch ist es gut, wenn diese keine Schwefelsäure, Arseniksäure oder solche Metalloxyde enthält, die vom Eisen reducirt werden, weil man dann ebenfalls spröde, schmelzbare, dem Phosphoreisen in mancher Hinsicht ähnliche Kügelchen erhalten könnte. Wenn indessen die Substanz längere Zeit mit Borsäure geschmolzen worden ist, so hat diese sowohl die Schwefelsäure, als auch die Arseniksäure als arsenichte Säure verjagt. Diese Methode erfordert indessen einige Uebung im Gebrauch des Löthrohrs und sie geräth oft nicht; wenigstens ist sie nicht Anfängern zu empfehlen.

Phosphorsäure, phosphorsaure Salze und phosphorsäurehaltige Mineralien, wenn sie zugleich nicht auch viel Natron enthalten, bringen theils für sich, theils mit Schwefelsäure befeuchtet, eine blaugrüne Färbung in der äufseren Löthrohrflamme hervor. Diese Reaction, welche Fuchs angegeben hat, ist so sicher, dass man bei gehöriger Vorsicht noch sehr kleine Mengen von Phosphorsäure in Mineralien entdecken kann, wenn man solche im gepulverten Zustand mit Schwefelsäure befeuchtet, die teigige Masse in das Oehr eines Platindrahtes streicht, und mit der Spitze der blauen Löthröhrflamme erhitzt. Enthalten die Salze Wasser, so muss man dasselbe erst auf Kohle durch Glühen oder Schmelzen einer kleinen Probe mit Hülfe der Löthrohrflamme entfernen, und hierauf diese entwässerte Probe pulvern, mit Schwefelsäure befeuchten, und auf Platindraht der blauen Löthrohrflamme aussetzen. Enthält die Verbindung Natron, so wird während der Zeit, wo durch Einwirkung der Schwefelsäure die gebundene Phosphorsäure frei wird, die äufsere Flamme zwar ganz deutlich blaugrün gefärbt, später aber erfolgt eine röthlichgelbe Farbe von Natron. Da die bläulich grüne Färbung bisweilen nur kurze Zeit dauert, so muss man, so wie man die Probe der Spitze der blauen Flamme nähert, von dieser Zeit an sogleich beobachten, ob die äufsere Flamme bläulich grün gefärbt wird oder nicht. — Phosphorsaures Bleioxyd, auch das in der Natur vorkommende, färbt für sich den äufsern Saum der vom Bleioxyd blau gefärbten Flamme ausdauernd grün. (Plattner.)

Das phosphorsaure Bleioxyd hat eine Eigenschaft, wodurch

es durch das Löthrohr leicht erkannt werden kann. Es schmilzt auf Kohle im Oxydationsfeuer zu einer Kugel, die beim Erkalten eine ganz krystallinische Oberfläche annimmt. Auch in der inneren Flamme geschmolzen erhält man, indem die Kohle mit etwas gelbem Bleirauch beschlägt, eine beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Kugel. In dem Augenblicke, in welchem die Kugel krystallisirt, glüht sie gelinde auf. Enthält das phosphorsaure Bleioxyd zugleich Arseniksäure, so schmilzt es im Oxydationsfeuer ebenfalls zu einer krystallinischen Perle, im Reductionsfeuer bemerkt man aber Arsenikgeruch und eine Ausscheidung von metallischem Blei. Reines arseniksaures Bleioxyd schmilzt auf Kohle schwerer als phosphorsaures Bleioxyd, und wird dann unter starkem Arsenikgeruch zu einer Menge von Bleiregulis reducirt.

Aus dem, was im Vorhergehenden über das Verhalten der Phosphorsäure und ihrer Modificationen gesagt worden ist, ersieht man also, dass die Auffindung der Phosphorsäure oft mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Die beste Methode, um in den Verbindungen die Phosphorsäure mit Bestimmtheit in den kleinsten Mengen zu finden, ist unstreitig die, vermittelst molybdänsauren Ammoniaks, wodurch sich immer die Gegenwart dieser Säure in jeder ihrer Modificationen zu erkennen giebt. Die Phosphorsäure kann durch diese Reaction mit keiner anderen Säure verwechselt werden, welche sonst hinsichtlich des Verhaltens Aehnlichkeit mit ihr haben könnte, als höchstens mit der Arseniksäure, welche aber schon durch das Löthrohr leicht von ihr unterschieden werden kann.

Die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure unterscheiden sich, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, folgendermafsen:

ᶜPhosphorsäure giebt im freien Zustande in ihrer wässerigen Auflösung keinen Niederschlag mit Chlorbaryum, und mit Eiweifs und nach Sättigung mit Ammoniak eine gelbe Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Auflösungen der auflöslichen Salze geben mit Eiweifs nach Zusetzen von Essigsäure keinen Niederschlag, durch Zusetzen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak eine ganz unlösliche, auch in Ammoniaksalzen, so wie im Ueberschuss des phosphorsauren Salzes nicht lösliche Fällung, mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag, und mit den Auflösungen der meisten Salze der eigentlichen Metalloxyde Fällungen, die das Eigen-

thümliche haben, in einem grofsen Ueberschuss dieses Metalloxydsalzes auflöslich zu sein, welche Auflösung sich durchs Erhitzen trübt und beim Erkalten wieder klärt.

ᵇP h o s p h o r s ä u r e (Pyrophosphorsäure) giebt in ihrer wässerigen Auflösung wie ᶜPhosphorsäure keinen Niederschlag mit Chlorbaryum und mit Eiweifs, dahingegen nach Sättigung mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag mit salpetersaurer Silberoxydauflösung. Die Auflösung der auflöslichen Salze giebt mit Eiweifs nach dem Zusetzen von Essigsäure keinen Niederschlag; mit schwefelsaurer Magnesia aber einen Niederschlag, der in pyrophosphorsaurem Salze auflöslich ist, in welcher Auflösung Ammoniak keinen Niederschlag giebt; mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag, und mit den Auflösungen der meisten Salze der eigentlichen Metalloxyde Niederschläge, die im Ueberschuss des pyrophosphorsauren Salzes auflöslich sind.

Die verschiedenen Modificationen der ᵃP h o s p h o r s ä u r e (Metaphosphorsäure) zeichnen sich dadurch aus, dass ihre wässerigen Auflösungen das Eiweifs fällen; sie geben mit Chlorbaryum einen mehr oder minder starken Niederschlag, und nach Sättigung mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag. In den Auflösungen ihrer auflöslichen Salze geben sie mit Eiweifs keinen Niederschlag, wohl aber nach Zusetzen von Essigsäure, mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak entweder keine oder eine in Chlorammonium lösliche Fällung, mit salpetersaurer Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag, und mit den Auflösungen der meisten Salze der eigentlichen Metalloxyde Fällungen, die gewöhnlich im Ueberschuss des metaphosphorsauren Salzes auflöslich sind, und die beim Schütteln wie ein schweres Oel zu Boden fallen.

Was das Verhalten der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze gegen o r g a n i s c h e S u b s t a n z e n betrifft, so sind darüber noch nicht hinlänglich Versuche angestellt worden. Durch Weinsteinsäure wird der Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia nicht verhindert, obgleich nicht zu läugnen ist, dass durch eine aufserordentlich bedeutende Menge der organischen Säure eine sehr geringe Menge des phosphorsauren Doppelsalzes aufgelöst werden kann. Auch auf die Fällung des gelben Niederschlags des phosphorsauren Silberoxyds scheint die Weinsteinsäure keinen Einfluss auszuüben.

LIII. Fluor.

Das Fluor ist in reinem Zustande noch nicht mit völliger Sicherheit bekannt.

Fluorwasserstoffsäure, F + H.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft wenigstens über + 15° C. sich in ein farbloses Gas verwandelt, das sehr stechend, dem Chlorwasserstoffgas ähnlich riecht und sich in sehr grofser Menge in Wasser auflöst. Die concentrirte wässerige Auflösung raucht stark an der Luft. Durch Kochen verliert sie den gröfsten Theil des Fluorwasserstoffs, und eine schwächere Säure bleibt zurück. Sie röthet das Lackmuspapier. Im concentrirten Zustande lässt sie das Fernambuckpapier unverändert; auch dem Dampf der rauchenden Säure ausgesetzt, verändert sich das Fernambuckpapier nicht. Von verdünnter Fluorwasserstoffsäure wird aber das Fernambuckpapier gelb gefärbt, und benetzt man ein Papier, das den Dämpfen der rauchenden Säure ausgesetzt worden war, mit Wasser, so wird es sogleich gelb. Durch dieses Verhalten gegen Fernambuckpapier unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure wesentlich von manchen anderen Säuren, wie von verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure und Borsäure; nur Phosphorsäure und Oxalsäure zeigen ein ähnliches Verhalten.

Die wässerige Fluorwasserstoffsäure wird weder durch Salpetersäure und Schwefelsäure, noch durch Chlorgas zersetzt. Sie unterscheidet sich besonders dadurch von allen andern Säuren, dass sie Kieselsäure auflöst, und daher das Glas zerfrisst; deshalb müssen die Versuche mit ihr nicht in Glasgefäfsen, sondern in metallenen Gefäfsen, am besten in Platingefäfsen angestellt werden.

Die Fluorwasserstoffsäure löst mehrere Metalle, namentlich die, welche das Wasser zersetzen können, unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure oxydirt mehrere Metalle, die von Salpetersäure allein, auch selbst durch Königswasser nicht oxydirt werden

können, wie z. B. Niob, Pelop und Tantal, aber nicht Gold und Platin.

Die Fluorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Fluormetalle, von welchen sich der gröfste Theil schon durch die schwerere Löslichkeit im Wasser von den entsprechenden Chlormetallen unterscheidet. Die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der Alkalien, namentlich die mit Natrium, lassen sich im reinen Zustande etwas schwer auflösen; die Verbindungen des Fluors mit den Metallen der alkalischen Erden sind entweder unlöslich, oder doch nur in höchst geringer Menge auflöslich; die Verbindungen des Fluors mit den eigentlichen Metallen sind fast alle ziemlich schwerlöslich, doch giebt es einige, die auflöslicher als die entsprechenden Chlormetalle sind. Manche dieser Fluormetalle verbinden sich mit Fluorwasserstoffsäure, und werden dadurch löslich; manche sind aber in der Fluorwasserstoffsäure ganz unlöslich. — Die Verbindungen des Fluors mit den einfachen Stoffen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind zum Theil sehr flüchtig und oft nur im gasförmigen Zustande bekannt, wie z. B. Fluorkiesel und Fluorbor.

Die Auflösungen der alkalischen Fluormetalle bläuen Lackmuspapier. Geröthetes Lackmuspapier wird nicht unmittelbar gebläut, wenn man es in die Auflösung von Fluornatrium bringt; lässt man es darauf aber trocknen, so stellt sich in dem Maafse, als das Trocknen erfolgt, eine starke Bläuung ein.

In den Auflösungen der Fluormetalle werden vorzüglich durch Kalkerdesalze Fällungen hervorgebracht. In den Auflösungen eines sehr reinen Fluormetalles erhält man durch eine Auflösung von Chlorcalcium eigentlich nur eine starke Opalisirung, oder eine gallertartige Masse, die so durchscheinend ist, dass man anfangs glaubt, nur einen sehr unbedeutenden Niederschlag erhalten zu haben. Diese Masse lässt sich schwer oder gar nicht filtriren. Erhitzt man aber das Ganze, so senkt sich der Niederschlag, und er lässt sich gut filtriren, aber schwer aussüfsen. Auch durchs Zusetzen von Ammoniak senkt sich das Fluorcalcium besser, und bildet einen deutlichen und sichtlichen Niederschlag, der sich aber doch auch erst nach dem Erhitzen gut filtriren lässt. In Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure ist dieser Niederschlag sehr schwer auflöslich, namentlich in letzterer Säure; in bedeutenden Mengen dieser Säuren wird er aber vollständig gelöst. Ammoniak im Uebermaafs bringt dann gewöhnlich gar keinen Niederschlag oder nur eine Trübung hervor,

weil das Fluorcalcium in grofsen Mengen von ammoniakalischen Salzen, namentlich in Chlorammonium löslich ist; durchs Kochen wird eine solche Lösung nicht getrübt. — Wenn das Fluormetall kieselhaltig gewesen ist, so löst sich das entstandene Fluorcalcium leichter in Säuren auf; durch Ammoniak wird es aus dieser Auflösung wiederum gefällt. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium ebenfalls nur sehr unbedeutend auflöslich, daher entsteht ein dicker voluminöser Niederschlag durch freie Fluorwasserstoffsäure in einer Auflösung von Chlorcalcium.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt in den Auflösungen der alkalischen Fluormetalle einen dicken voluminösen Niederschlag von Fluorbaryum. Auch in freier Fluorwasserstoffsäure wird durch Chlorbaryum sogleich eine starke Fällung hervorgebracht, die in bedeutenden Mengen von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich ist. Ammoniak bringt in dieser Lösung wegen der Löslichkeit des Fluorbaryums in Auflösungen ammoniakalischer Salze entweder gar keinen Niederschlag hervor, oder nur eine Trübung; durchs Kochen wird dann das Fluorbaryum nicht gefällt.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia giebt in den Auflösungen der alkalischen Fluormetalle einen voluminösen Niederschlag, der aber in einem bedeutenden Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig klar aufgelöst wird. Auch in einer Auflösung von Chlorammonium ist der Niederschlag des Fluormagnesiums auflöslich. In beiden Fällen aber wird durch einen Zusatz von Ammoniak die ganze Menge des Fluormagnesiums wiederum gefällt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in den Auflösungen der alkalischen Fluormetalle und in freier Fluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag hervor.

Eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt in einer Auflösung von Fluornatrium einen dicken gelblichen Niederschlag. Wenn letztere vorwaltet, so wird die Fällung nicht gelöst, wohl aber ist sie in einem Uebermaafs der salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung vollständig auflöslich. In freier Fluorwasserstoffsäure erzeugt die Auflösung des basisch salpetersauren Quecksilberoxyduls einen weifsen Niederschlag, der sich ebenfalls in einem Uebermaafs der Quecksilberoxydulauflösung auflöst. Durch allmäliges Zu-

setzen von kohlensaurem Natron erhält man erst einen weifsen, und dann einen schmutzig gelben Niederschlag.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd bewirkt in der Auflösung des Fluornatriums keine Veränderung. Setzt man darauf, aber ohne umzurühren, eine nicht unbedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein fast weifser Niederschlag von sich ausscheidendem Kupferfluorid, das im Wasser löslich ist. — Vermischt man die Auflösung eines alkalischen Fluormetalls mit schwefelsaurem Kupferoxyd, und tröpfelt von der Flüssigkeit auf Silberblech, so entsteht auf demselben auch nach langem Liegen kein schwarzer Fleck.

Auflösungen von salpetersaurem und essigsaurem Bleioxyd erzeugen sowohl in Auflösungen von Fluornatrium als auch in freier Fluorwasserstoffsäure voluminöse Niederschläge, die in einem Uebermaafs des Bleioxydsalzes nicht auflöslich sind. In freier Salpetersäure und in einer Lösung von Kalihydrat sind sie löslich. Das Fluorblei ist aber nicht unlöslich, sondern nur sehr schwerlöslich; die Auflösung wird durchs Zusetzen von Ammoniak nur höchst unbedeutend getrübt, wodurch es sich von der Auflösung des Chlorbleis unterscheidet (S. 139). Durch längeres Stehen scheidet sich dann aber kohlensaures Bleioxyd ab.

Im festen Zustande können die kleinsten Mengen der Fluormetalle leicht und sicher erkannt werden, wenn man sie in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und das Ganze erwärmt. Es wird dann Fluorwasserstoffsäure aus ihnen entwickelt, von der die kleinsten Spuren dadurch entdeckt werden, dass sie das Glas ätzen. Das Erwärmen des Platintiegels ist nöthig, weil mehrere Fluormetalle, wie z. B. Fluorcalcium, sich in der Kälte in der concentrirten Schwefelsäure zu einer zähen durchsichtigen Flüssigkeit auflösen, die in Fäden ausgezogen werden kann, ohne dass dabei Fluorwasserstoffsäure frei wird; wenn aber das Ganze, auch nur wenig, erwärmt wird, entwickelt sich Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt schwefelsaures Oxyd zurück. — Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure zu erkennen, legt man auf den Platintiegel eine Glasplatte, die mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt ist, in welchem man Schriftzüge gemacht hat. Den Wachsüberzug erhält man auf der Glasplatte dadurch, dass man sie erwärmt und etwas Wachs auf ihr schmelzen lässt; nach dem Erkalten der Glasplatte schreibt man dann mit einer Nadel oder mit einem

Drahte von weichem Eisen in dem Wachsüberzug, so dass an diesen Stellen das Glas wieder zum Vorschein kommt. Wenn man nun das zu untersuchende Fluormetall mit concentrirter Schwefelsäure übergossen hat, legt man sogleich die mit Wachs überzogene Seite der Glasplatte auf den Tiegel, und erwärmt denselben durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe so gelinde, dass das Wachs nicht schmilzt; man kann auch einige Tropfen Wasser auf die Rückseite der Glasplatte tröpfeln, um das Schmelzen des Wachses zu erschweren. Darauf lässt man den Tiegel erkalten und kratzt oder wischt nach Erwärmung der Platte das Wachs von derselben ab. An der Stelle, wo die Schriftzüge in dem Wachse gemacht waren, bemerkt man eine starke Aetzung des Glases; selbst wenn nur einige Milligramme eines Fluormetalles angewandt worden sind, kann man diese Aetzung auf dem Glase noch deutlich wahrnehmen. War die Menge des untersuchten Fluormetalles jedoch gar zu gering, so bemerkt man, nach Hinwegnahme des Wachses, die Aetzung des Glases erst beim Anhauchen.

In Ermangelung eines Platintiegels mengt man das gepulverte Fluormetall mit Schwefelsäure zu einem Brei, und legt diesen auf die mit Wachs überzogene Glasplatte, nachdem in dem Ueberzuge Schriftzüge gemacht worden sind. Nach längerer Einwirkung spült man den Brei fort, kratzt das Wachs ab, und wird nun eine Aetzung des Glases da, wo die Schriftzüge gemacht sind, bemerken. Hierzu braucht man indessen eine gröfsere Menge des Fluormetalles und längere Zeit.

Man kann die Fluormetalle auch in Auflösungen, wenn diese nicht zu verdünnt sind, auf dieselbe Weise durch Schwefelsäure entdecken. Wenn die Auflösung des Fluormetalles verdünnt ist, so muss man die Flüssigkeit, nachdem die Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, in ein Glas giefsen, welches vorher auf der inneren Seite mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt, und durch Schriftzüge an einigen Stellen von diesem Ueberzuge wieder entblöfst worden ist. In diesem Glase lässt man die Auflösung, wenn sie nicht von zu grofser Menge ist, von selbst eintrocknen. Wird dann nachher die trockene Masse abgespült, und der Wachsüberzug abgekratzt, so bemerkt man eine Aetzung des Glases an den Stellen, wo das Wachs fortgenommen war. Hat man eine sehr geringe Menge einer Auflösung zu untersuchen, die auch nur sehr wenig Fluormetall enthält, so kann man, nach Berzelius, die Flüssigkeit auf einem Uhrglase abdampfen,

doch muss dies der Einwirkung der gewöhnlichen Säuren widerstehen. Wenn dann die trockene Salzmasse durch Wasser gelöst wird, sieht man eine deutliche Aetzung des Glases da, wo der beim Eintrocknen gebliebene Rückstand lag. — Am sichersten jedoch findet man die Gegenwart des Fluormetalles, auf die vorher angegebene Weise, durch Behandlung der trockenen Verbindung mit Schwefelsäure in einem Platintiegel. Wenn daher die Gegenwart der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalles in einer sehr verdünnten Auflösung aufgesucht werden soll, so ist es am besten, dieselbe, wenn sie neutral oder alkalisch ist, in einem Platingefäfse bis zur Trockniss abzudampfen, und die trockene Masse auf die erwähnte Weise durch Schwefelsäure zu untersuchen. Ist die Auflösung sauer, so sättigt man sie mit Ammoniak und verfährt dann eben so.

Die Fluormetalle werden wohl alle durch Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt. Es giebt indessen Verbindungen, welche unter ihren Bestandtheilen Fluormetalle enthalten und von der Schwefelsäure beim Erhitzen nicht zerlegt werden; in diesen kann daher die Gegenwart des Fluormetalles auf die beschriebene Weise nicht gefunden werden, selbst wenn eine beträchtliche Menge desselben darin enthalten ist. Von dieser Art sind mehrere in der Natur vorkommende kieselsäurehaltige Verbindungen, wie z. B. Topas. In diesen lässt sich zwar die Gegenwart des Fluors durch das Löthrohr auf die Art, wie es weiter unten gezeigt werden wird, finden, doch glückt dies nicht, wenn die Menge desselben nur sehr gering ist, wie in den Amphibolarten.

Man findet am unzweideutigsten die Gegenwart des Fluors in den Verbindungen, die durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden, auf folgende Art: Die fein gepulverte oder geschlämmte Verbindung wird mit ungefähr dem Dreifachen oder Vierfachen ihres Gewichts an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel stark geglüht, die geglühte Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und die Auflösung vom Ungelösten abfiltrirt. Hat man eine zu grofse Menge der Auflösung erhalten, so dampft man sie in einer Porcellanschale bis zu einem schicklichen Volumen ab, giefst sie darauf in eine Platinschale, oder, in Ermangelung einer solchen, in eine Schale von reinem Silber, und übersättigt sie vorsichtig darin mit Chlorwasserstoffsäure. Man wendet hierbei keinen Stab von Glas, sondern nur einen Stab von Platin oder Silber an. Die saure Flüssigkeit lässt man längere Zeit stehen, da-

mit in der Kälte die Kohlensäure so viel wie möglich daraus entweichen kann, übersättigt sie in der Schale mit Ammoniak und erhitzt das Ganze. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird darauf in eine gläserne Flasche gegossen, die verkorkt werden kann; in dieser wird sie noch heifs mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt, wodurch Fluorcalcium gefällt wird, wenn ein Fluormetall in der Verbindung enthalten war. Das Fluorcalcium kann sich beim Ausschlusse der Luft gut absetzen, und wird auf diese Weise durch kohlensaure Kalkerde nicht merklich verunreinigt werden. Man filtrirt dasselbe, und zersetzt es nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit Schwefelsäure auf die oben beschriebene Weise, um es mit Bestimmtheit für Fluorcalcium halten zu können.

Durch Salpetersäure, selbst durch starke, kann aus den Fluormetallen, wenigstens gewiss aus dem Fluorcalcium, durch Erwärmung keine Fluorwasserstoffsäure entwickelt werden. Wohl aber wird durchs Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure eine theilweise Entwickelung der Fluorwasserstoffsäure bewirkt; die Menge derselben ist aber nicht bedeutend. Der bei weitem gröfste Theil entweicht erst vollständig, wenn darauf Schwefelsäure hinzugefügt und erwärmt wird.

Durch das Löthrohr lässt sich die Gegenwart eines Fluormetalles gerade in solchen Verbindungen schwerer finden, wo es den wesentlichen Theil derselben ausmacht, wie im Flussspath und Topas; dahingegen kann es in den Verbindungen, in welchen es in sehr geringer Menge enthalten ist und einen mehr zufälligen Bestandtheil auszumachen scheint, wie z. B. in den Glimmerarten, leichter durch das Löthrohr erkannt werden, wenn die Verbindung zugleich etwas Wasser enthält. Um in den ersteren Verbindungen die Gegenwart eines Fluormetalles zu entdecken, mengt man sie mit vorher geschmolzenem Phosphorsalze, und erhitzt sie am Ende einer offenen Glasröhre, so dass ein Theil der Flamme von dem Luftstrome in die Röhre getrieben wird. Es wird dadurch wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure gebildet, die durch die Röhre hindurch streicht, und nicht nur durch ihren eigenen Geruch, sondern auch dadurch erkannt werden kann, dass das Glas inwendig angegriffen und seiner ganzen Länge nach matt wird, vorzüglich an solchen Stellen, wo sich Feuchtigkeit absetzt. Bringt man dann in den kälteren Theil der Röhre ein befeuchtetes Fernambuckpapier, so wird dies gelb. (Berzelius.)

Man kann in den Substanzen, welche nicht zu wenig Fluor enthalten, ohne Hülfe des Löthrohrs die Gegenwart des Fluors entdecken, wenn man sie vorsichtig in einem reinen Reagensglase mit Phosphorsalz über der Lampe mit doppeltem Luftzuge schmelzt. Man giebt zuerst eine geringe Hitze, bei welcher das Ammoniak und das Wasser des Salzes fortgeht, das man durch Löschpapier von den Wänden des Glases wegnehmen kann. Man schmelzt darauf bei starker Hitze; nach dem Erkalten reinigt man das Glas gut mit Wasser und trocknet es vollständig. Man wird es stark angegriffen finden. — Statt des Phosphorsalzes kann man zu diesem Versuche mit gleichem Erfolge das zweifach-schwefelsaure Kali anwenden.

Nach Smithson wird selbst aus dem Flussspath und dem Topas die Fluorwasserstoffsäure ohne Mitwirkung des Phosphorsalzes entwickelt, wenn man sie auf Platinblech durch die Löthrohrflamme erhitzt. Um die sich entwickelnde Fluorwasserstoffsäure erkennen zu können, muss man das Platinblech zu einer Rinne oder einem Cylinder zusammen biegen und ungefähr bis zur Hälfte in eine Glasröhre stecken, deren beide Enden offen sind. Beim Blasen mit dem Löthrohr hält man die Glasröhre etwas schräg, so dass die entweichende Fluorwasserstoffsäure durch die Glasröhre hindurch tritt, wodurch diese angegriffen und undurchsichtig wird. Auf diese Weise können auch andere Verbindungen, die Fluormetalle enthalten, untersucht werden. Nach Smithson kann man diesen Versuch auch noch so abändern, dass man die Röhre mit einem Metalldrahte in einem Bouteillenkork befestigt, darauf die zu untersuchende Substanz mit etwas Thon auf dem Ende eines Platindrahtes anheftet, und diesen ebenfalls in den Kork steckt, so dass die zu untersuchende Substanz der unteren Oeffnung der Röhre gegenüber sich befindet, und beim Blasen auf dieselbe die Flamme in die Röhre getrieben wird.

Wenn ein Fluormetall nur in geringer Menge in einer Verbindung enthalten ist, und diese zugleich etwas Wasser enthält, so kann die Gegenwart des Fluors oft schon auf folgende Weise gefunden werden: Man bringt die Verbindung in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre von etwas starkem Glase, und schiebt in deren offenes Ende ein befeuchtetes Fernambuckpapier; darauf erhitzt man die Verbindung entweder durch die Flamme des Löthrohrs, oder besser noch durch die einer Glasbläserlampe. Enthält die Verbindung Kieselsäure, so wird beim

Erhitzen derselben Kieselfluorwasserstoffsäure ausgetrieben; es setzt sich dann nicht weit von der Verbindung ein Ring von Kieselsäure ab, und das Ende von dem in die Röhre geschobenen befeuchteten Fernambuckpapier wird gelb. — Wenn die Verbindung aber kein Wasser enthält, so zeigen sich diese Erscheinungen selbst bei einer grofsen Menge von Fluormetall nicht.

Von den Fluormetallen werden viele durchs Glühen beim Zutritte der Luft nicht zersetzt, mehrere Fluormetalle erleiden indessen, wie mehrere Chlormetalle, beim Glühen durch die Feuchtigkeit der Luft eine geringe Zersetzung, indem Fluorwasserstoffsäure, welche sich bildet, entweicht, und etwas vom Metalle oxydirt wird.

Die einfachen Fluorverbindungen geben Doppelverbindungen unter einander, und diese zeigen oft andere Eigenschaften, als die einfachen Fluorverbindungen; bei einer flüchtigen Untersuchung kann daher die Gegenwart des Fluors in ihnen übersehen werden. Von dieser Art sind namentlich die Verbindungen des Fluorkiesels und des Fluorbors mit anderen Fluormetallen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich also von allen anderen Säuren dadurch, dass sie das Glas stark angreift, und sie kann daher mit ihnen nicht verwechselt werden. Eben so können auch alle festen einfachen und zusammengesetzten Fluorverbindungen, wenn man sie mit Schwefelsäure auf die S. 540 angeführte Weise behandelt, an der Aetzung des Glases sehr leicht erkannt und von allen anderen Substanzen unterschieden werden.

LIV. Chlor, Cl.

Das Chlor ist im reinen Zustande gasförmig und hat eine gelblichgrüne Farbe; durch Druck kann es zu einer dunkelgelben, ölartigen Flüssigkeit condensirt werden. — Das Chlorgas hat einen erstickenden Geruch, kann das Verbrennen mehrerer Körper unterhalten, und ist schwerer als atmosphärische Luft; das specif. Gewicht des Chlorgases ist 2,47. Mit einer geringen Menge Wasser bildet das Chlor eine krystallinische, hellgelbe Verbindung,

die sich aber nur in der Kälte und bis bei etwas über 0° erhalten kann, und bei höherer Temperatur an der Luft in Chlorgas und in eine wässerige Auflösung von Chlor zerfällt. In einer gröfseren Menge Wasser löst sich das Chlorgas auf. Die Auflösung (Chlorwasser) hat den Geruch des Chlorgases, und bleicht, wie das Chlorgas, nicht nur Lackmuspapier, sondern alle Pflanzenfarben. Die Auflösung wird bald zersetzt; es bildet sich in ihr etwas Chlorwasserstoffsäure, und, wie es scheint, eine kleine Menge unterchlorichter Säure. Besonders leicht geschieht die Zersetzung durchs Sonnenlicht, und es wird dabei auch Sauerstoffgas entwickelt. Alle organischen Körper wirken zersetzend auf Chlorwasser und veranlassen die Bildung von Chlorwasserstoffsäure.

Das Quecksilber und die meisten andern Metalle absorbiren das Chlor und verwandeln sich dadurch in Chlormetalle. Viele Metalle verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur, besonders im fein zertheilten Zustande als Pulver, mit dem Chlorgas unter einer starken Feuererscheinung; ebenso entzündet sich unächtes Blattgold (Messing), wenn es in Chlorgas gebracht wird.

Von Auflösungen der Hydrate der feuerbeständigen Alkalien wird das Chlorgas absorbirt; es verwandelt diese, wenn sie nicht zu stark verdünnt sind, in Chlormetalle und in chlorsaure Alkalien. Dasselbe geschieht auch durch Auflösungen kohlensaurer Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäuregas, so wie durch Auflösungen anderer starker Basen; doch bilden sich dann oft statt der chlorsauren Salze unterchlorichtsaure Salze, die mit Chlormetallen gemengt sind. Auch das Silberoxyd und einige Salze desselben werden, mit Hülfe des Wassers, vom Chlorgase in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd verwandelt; daher bringt reines Chlorgas, das ganz frei von jeder Spur von Chlorwasserstoffsäure ist, immer einen Niederschlag von Chlorsilber hervor, wenn es durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet wird. Dasselbe geschieht auch, wenn die Silberoxydauflösung zu Chlorwasser gesetzt wird. Hat man aber das Chlorwasser mit metallischem Quecksilber so lange behandelt, bis es seinen eigenthümlichen Geruch verloren, und das Quecksilber in ein Gemenge von Metall und Quecksilberchlorür verwandelt hat, so zeigt in der filtrirten Flüssigkeit eine salpetersaure Silberoxydauflösung durch einen Niederschlag von Chlorsilber die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure an, wenn diese im Chlorwasser enthalten war.

Vom Ammoniak wird das Chlorgas unter Entwickelung von Stickstoffgas absorbirt. Leitet man es durch Auflösungen neutraler Ammoniaksalze, so bildet es Chlorstickstoff, der eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei gelinder Erhitzung und bei Berührung mit mehreren brennbaren Körpern sehr heftig detonirt.

Eine Auflösung des rothen übermangansauren Kali's verliert durch Chlorwasser nicht seine rothe Farbe, und behält dieselbe auch nach längerem Stehen. Eben so wird auch in einer Auflösung des chromsauren Kali's die Chromsäure durch Chlorwasser nicht zu grünem Chromoxyd reducirt.

Chlorwasserstoffsäure, Gl + H.

Die Chlorwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses Gas, das nur bei einem starken Druck und starker Kälte zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirt werden kann. Das Chlorwasserstoffsäuregas hat einen erstickenden sauren Geruch, raucht an der Luft, ist nicht brennbar, und wird in sehr grofser Menge und mit Heftigkeit vom Wasser aufgelöst. Die gesättigte Auflösung, welche die flüssige concentrirte Chlorwasserstoffsäure bildet, ist farblos und nur manchmal durch organische Substanzen oder auch durch Eisenchlorid gelblich oder gelb gefärbt. Sie raucht an der Luft, doch verliert sie diese Eigenschaft durch Verdünnung mit Wasser. Sie hat einen sehr starken und fressenden, sauren Geschmack, und verliert durchs Kochen den gröfsten Theil des Chlorwasserstoffgases, und zwar um so mehr, je concentrirter sie ist. Die sehr verdünnte Säure verliert durchs Kochen kein Chlorwasserstoffgas, sondern kann dadurch sogar bis zu einem gewissen Grade concentrirt werden. Wenn aber auch die Chlorwasserstoffsäure sehr verdünnt ist, so bildet sie doch weifse Nebel, sobald ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab über die Oberfläche derselben gehalten wird (S. 23).

Die Chlorwasserstoffsäure löst viele Metalle, namentlich die, welche das Wasser zersetzen können, unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Aber auch gegen manche Metalle, welche nicht jene Eigenschaft haben, verhält sie sich beim Zutritt der Luft nicht ganz indifferent, wie z. B. gegen Silber und Kupfer.

Salpetersäure zersetzt die Chlorwasserstoffsäure, indem sie ihr den Wasserstoff entzieht; diese Zersetzung geschieht

in der Wärme besser als in der Kälte. Ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, das man gewöhnlich Königswasser nennt, wirkt daher, nachdem es erhitzt worden ist, wie freies Chlor, und erhält von diesem seine gelbliche Farbe. Eben so bekommt das Königswasser durch das freie Chlor die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen, während die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure für sich allein diese Metalle nicht angreifen. Die Chlorwasserstoffsäure erkennt man daher auch an der Auflöslichkeit des Goldes in derselben, nach einem Zusatze von Salpetersäure. Schwefelsäure zersetzt selbst die concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht. Behandelt man Chlorwasserstoffsäure mit Mangansuperoxyd, rothem oder braunem Bleioxyd, so entwickelt sich, besonders wenn das Ganze erhitzt wird, Chlorgas, das an seiner Farbe, seinem Geruch und seiner bleichenden Einwirkung auf Lackmuspapier leicht erkannt werden kann.

Die Chlorwasserstoffsäure zerstört sehr leicht die rothe Farbe der Auflösung des übermangansauren Kali's (S. 92) und des chromsauren Kali's (S. 355).

Die Chlorwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Chlormetalle, welche von einigen Chemikern im aufgelösten Zustande für chlorwasserstoffsaure Oxyde gehalten werden. In der That haben die Metalle, deren Oxyde Basen sind, in ihren Verbindungen mit Chlor fast immer dieselben Eigenschaften, wie sie die Oxyde derselben in ihren Verbindungen mit Sauerstoffsäuren zeigen, sowohl im trockenen Zustande, als auch in den Auflösungen in Wasser. In den früheren Abschnitten dieses Bandes, wo das Verhalten der einzelnen Basen und der Salze derselben gegen Reagentien abgehandelt wurde, ist daher auch immer von Chlormetallen gesprochen worden, wenn auch eigentlich nur von Sauerstoffsalzen die Rede war. Nur in sehr wenigen Fällen ist das Verhalten der Auflösungen der Chlormetalle gegen Reagentien abweichend von dem der ihnen entsprechenden Sauerstoffsalze. Es ist dies aber immer besonders hervorgehoben worden. Ein solches verschiedenes Verhalten zeigen namentlich die Auflösungen des Quecksilberchlorids (S. 180), des Platinchlorids (S. 197), des Palladiumchlorürs (S. 204), des Rhodiumchlorürs (S. 209), des Iridiumchlorids (S. 214), des Goldchlorids (S. 235).

Die Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde nicht Basen, sondern mehr oder weniger starke Säuren sind, zeigen schon im Aeufsern andere Eigenschaften als Sauerstoffsalze. Sie

bilden gewöhnlich im reinen Zustande flüchtige Flüssigkeiten, bisweilen indessen sind sie fest und gasförmig. Vom Wasser werden sie unter offenbarer Zersetzung und unter Entwickelung von vieler Wärme aufgelöst; während die Chlormetalle, die mehr oder weniger stark-basischen Oxyden entsprechen, bei ihrer Auflösung in Wasser Kälte hervorbringen, wenn sie nicht die Eigenschaft haben, Krystallwasser aufzunehmen, in welchem Falle sich freilich eine Erhöhung der Temperatur bei der Behandlung mit Wasser zeigt. Bei der Auflösung der flüchtigen Chlormetalle in Wasser bildet sich Chlorwasserstoffsäure, und in den meisten Fällen ein wie eine Säure sich verhaltendes Oxyd des mit dem Chlor verbunden gewesenen Körpers, von dem in einigen Fällen ein Theil ungelöst zurückbleibt, weil die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure dann nicht hinreichend ist, um die ganze Menge des Oxyds aufzulösen. Bisweilen bleibt auch die ganze Menge des entstandenen Oxyds oder der Säure ungelöst. Die Zersetzung der flüchtigen Chlorverbindungen geschieht aber durch Wasser nie auf die Weise, dass neben der Bildung von Chlorwasserstoffsäure auch Chlor frei wird. Nur das Tellurchlorür, Selenchlorür und Schwefelchlorür werden durch Wasser so zersetzt, dass sich ein Theil des Tellurs, des Selens und des Schwefels ausscheidet.

Zu diesen flüchtigen Verbindungen gehören das Zinnchlorid, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Berylliumchlorid, Titanchlorid, Antimonchlorid und Antimonchlorür, Niobchlorid, Pelopchlorid, Tantalchlorid, Wolframchlorid, Molybdänchlorid, Arsenikchlorür, Tellurchlorid und Tellurchlorür, Selenchlorid und Selenchlorür, Phosphorchlorid und Phosphorchlorür, Kieselchlorid, Borchlorid und Schwefelchlorür. Von diesen sind das Aluminiumchlorid, das Eisenchlorid, das Berylliumchlorid, das Antimonchlorür, das Niobchlorid, das Pelopchlorid, das Tantalchlorid, das Wolframchlorid, das Molybdänchlorid, das Tellurchlorid und Tellurchlorür, das Selenchlorid und das Phosphorchlorid bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fest. Das Borchlorid ist allein gasförmig; die übrigen sind bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig.

Einige flüchtige Chlorverbindungen können im isolirten Zustande nicht dargestellt werden, bilden aber bisweilen mit den ihnen entsprechenden Oxyden desselben Metalls flüchtige Verbindungen, die den reinen Chlorverbindungen sehr ähnlich sind, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Wasser. Denn die wässerige Auflösung derselben enthält, wie die der reinen Chlor-

verbindungen, Chlorwasserstoffsäure und das Oxyd des Metalles, das als Säure sich auflöst oder sich ausscheidet. Nur wenn man die Dämpfe dieser Verbindungen stärker erhitzt, als die Temperatur ist, bei der sie sich bilden, so scheiden sich die Oxyde ab, nachdem sie bisweilen einen Theil ihres Sauerstoffs verloren, und sich in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt haben. Von dieser Art sind das chromsaure Chromchlorid, das wolframsaure Wolframchlorid, das molybdänsaure Molybdänchlorid und das Uranoxyd-Uranchlorid. Ersteres ist flüssig, letztere sind fest.

Die Chlormetalle sind fast alle im Wasser löslich, und gewöhnlich leicht löslich; mehrere ziehen mit grofser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefsen. Nur wenige sind im Wasser ganz unlöslich oder sehr schwerlöslich, und diese sind durch ihre Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit im Wasser besonders charakterisirt, und man erkennt an ihrer Bildung besonders leicht die Gegenwart des Chlors in Auflösungen.

Die Auflösungen der Chlormetalle in Wasser verhalten sich gegen die meisten Reagentien fast eben so wie die Chlorwasserstoffsäure. Nur bei wenigen Reagentien ist dieses Verhalten ein anderes. So lassen die Auflösungen der Chlormetalle die Auflösungen des rothen übermangansauren Kali's und des chromsauren Kali's unverändert, während sie von der freien Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder die Auflösung eines anderen auflöslichen Silberoxydsalzes, bringt in den Auflösungen der Chlormetalle einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor, der in gröfseren Massen, besonders beim Umschütteln und Umrühren, käsig erscheint, und durch die Einwirkung des Lichts auf der Oberfläche dunkelviolett wird. Er ist in verdünnter Salpetersäure unauflöslich; von Ammoniak wird er aber aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Säuren wiederum gefällt. Aus einer concentrirten Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniak wird dasselbe zum Theil schon durch Wasser gefällt, und in gröfserer Menge durch Alkohol. In einer ziemlich grofsen Menge von sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst sich dieser Niederschlag beim Erhitzen auf; durch Zusatz von Wasser wird er aber vollständig wieder ausgeschieden (S. 171). Auflösliche Chlormetalle, so wie freie Chlorwasserstoffsäure, können an diesem Niederschlage leicht erkannt werden, und das salpetersaure Silberoxyd ist daher das wichtigste

Reagens für dieselben, da fast alle Niederschläge, welche Silberoxydauflösungen in den Auflösungen anderer Salze bewirken, in verdünnter Salpetersäure auflöslich sind, ausgenommen das bromsaure und das jodsaure Silberoxyd, so wie das Brom- und das Jodsilber, welche sich, wie das Chlorsilber, in verdünnter Salpetersäure nicht auflösen. Es wird weiter unten gezeigt werden, wie sich diese Niederschläge vom Chlorsilber unterscheiden lassen. — Die kleinsten Mengen von einem aufgelösten Chlormetall oder von freier Chlorwasserstoffsäure können durch salpetersaures Silberoxyd zwar entdeckt werden; es entsteht indessen durch die geringsten Mengen kein Niederschlag, sondern nur eine Opalisirung. — Nur in sehr wenigen Fällen wird durch salpetersaures Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure und das Chlor gar nicht, oder nicht vollständig als Chlorsilber niedergeschlagen. Dies geschieht namentlich bei den weingeistigen Auflösungen der Verbindungen des Chlorwasserstoffs mit einigen sauerstofffreien flüchtigen Oelen, in denen durch salpetersaures Silberoxyd entweder gar kein Niederschlag entsteht, oder nur ein Theil des Chlors als Chlorsilber gefällt wird. Auch in den Auflösungen einiger anderen Verbindungen des Chlors mit Kohle kann das Chlor nicht als Chlorsilber gefällt werden. Aus einer Auflösung des neutralen grünen Chromchlorürs wird, nach Peligot, nur ein Theil des Chlors als Chlorsilber niedergeschlagen, aus der des blauen aber die ganze Menge.

In den Auflösungen der Chlormetalle und der Chlorwasserstoffsäure werden Niederschläge, welche dem sauren, nicht dem basischen Bestandtheile die Entstehung verdanken, außer durch salpetersaure Silberoxydauflösung, nur noch gebildet durch Quecksilberoxydulauflösungen, und, wenn die Auflösungen der Chlormetalle nicht zu verdünnt sind, durch Bleioxydauflösungen; denn außer Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei und auch Kupferchlorür, sind die übrigen Chlormetalle im Wasser leicht auflöslich. Mehrere Chlormetalle bilden indessen mit Oxyden in Wasser unlösliche Verbindungen. Diese werden gewöhnlich durch Säuren gelöst, und die Gegenwart des Chlormetalles erkennt man dann in der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Zur Auflösung kann man verdünnte Salpetersäure nehmen, doch ist es zu empfehlen, wenn es angeht, die Auflösung in der Kälte zu bewirken.

Weder durch Auflösungen von salpetersaurem Palla-

diumoxydul, noch durch Palladiumchlorür wird in den Auflösungen der Chlormetalle ein Niederschlag erzeugt.

Setzt man zu einer concentrirten Auflösung eines alkalischen Chlormetalls oder zu Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht keine Veränderung. Sind die Auflösungen sehr concentrirt, so wird die Farbe der Flüssigkeit grün, aber bei Verdünnung mit Wasser wird sie wieder blau. Fügt man jedoch zu der etwas concentrirten Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure ohne umzurühren, so entsteht ein dicker gelbbrauner Niederschlag, der gewöhnlich beim Umrühren wieder verschwindet. Er besteht aus wasserfreiem Kupferchlorid; die concentrirte Schwefelsäure hat nämlich in der Auflösung dem entstandenen Kupferchlorid Wasser entzogen. — Vermischt man die Auflösung eines alkalischen Chlormetalles mit schwefelsaurem Kupferoxyd, und bringt einen oder einige Tropfen der gemischten Flüssigkeit auf ein Silberblech, so entsteht auf demselben nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck.

Werden die unlöslichen oder schwerlöslichen, aber nicht flüchtigen Chlormetalle, also Chlorsilber oder Chlorblei, mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt und in einem kleinen Porcellantiegel geglüht, so bildet sich alkalisches Chlormetall, und beim Chlorsilber, unter Entwickelung von Kohlensäure- und Sauerstoffgas, metallisches Silber, beim Chlorblei aber kohlensaures Bleioxyd oder Bleioxyd. Wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so löst dieses das alkalische Chlormetall nebst überschüssigem kohlensauren Alkali auf. Wird daher die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, so giebt sie einen Niederschlag von Chlorsilber durch salpetersaure Silberoxydauflösung. Es ist dies ein Mittel, um mit Sicherheit die Gegenwart des Chlors in jenen unlöslichen oder schwerlöslichen Chlorverbindungen zu finden und es abzuscheiden.

Werden die Chlormetalle im festen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) übergossen, so entwickeln die meisten von ihnen unter Brausen gasförmige Chlorwasserstoffsäure; die kleinsten Mengen dieser entweichenden Chlorwasserstoffsäure bilden weifse Nebel, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab über das Glas gehalten wird. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von weifsem Glase, so sieht man, dass das sich entwickelnde Gas farblos ist. Manche Chlormetalle entwickeln durch

Schwefelsäure erst beim Erwärmen Chlorwasserstoffgas. Nur sehr wenige Chlormetalle werden durchs Erhitzen mit Schwefelsäure nicht auf diese Weise zersetzt. Hierher gehört vorzüglich nur das Quecksilberchlorid, das Quecksilberchlorür und das Zinnchlorür; das Quecksilberchlorid löst sich unzersetzt in der heifsen Schwefelsäure auf, und krystallisirt aus dieser Auflösung beim Erkalten. Das Quecksilberchlorür wird durch heifse Schwefelsäure in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von schweflichter Säure, verwandelt; das Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. — Nie wird durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus irgend einem Chlormetall Chlor entwickelt. Wendet man aber statt des Schwefelsäurehydrats ($\dot{H} + \dddot{S}$) eine Schwefelsäure an, die wasserfreie Schwefelsäure enthält, wie z. B. das sogenannte Nordhäuser Vitriolöl, so kann beim Erwärmen neben Chlorwasserstoff auch Chlorgas und schweflichte Säure entbunden werden.

Aehnlich der Schwefelsäure wirken concentrirte Auflösungen von anderen schwer flüchtigen oder feuerbeständigen Säuren.

Werden Chlormetalle mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kali zusammengerieben, und in einer tubulirten Retorte mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure übergossen, und diese darauf mäfsig erwärmt, so destillirt eine blutrothe Flüssigkeit (Chrom-Acichlorid, chromsaures Chromchlorid) über (S. 353), welche, mit einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit behandelt, eine Auflösung giebt, welche durch chromsaures Ammoniak gelb gefärbt ist.

Mit Mangansuperoxyd, oder mit rothem oder braunem Bleioxyd gemengt, und mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, entwickeln die Chlormetalle Chlorgas, das an seinem charakteristischen Geruch und an seiner Farbe leicht zu erkennen ist; wenn es sich in gröfserer Menge entwickelt, bleicht es auch das befeuchtete Lackmuspapier.

Mehrere Chlormetalle, doch nicht alle, zersetzen sich, wenn sie mit einem Ueberschusse von Salpetersäure lange gekocht werden. Es entwickelt sich dabei Chlor, und wenn die freie Säure abgedampft wird, bleibt ein salpetersaures Salz zurück.

Die meisten Verbindungen des Chlors mit den Metallen, deren Oxyde stark basische Eigenschaften besitzen, werden durchs Glühen beim Ausschlusse der Luft nicht zersetzt, sondern nur geschmolzen. Sehr viele von diesen aber erleiden beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung, die gewöhnlich durch

den Wassergehalt der Luft bewirkt wird; es bildet sich dabei Oxyd und es entweicht Chlorwasserstoffsäure. Der Rückstand ist dann mehr oder weniger in Wasser unlöslich. Bei anderen hingegen wird das Metall unter Verjagung von Chlor oxydirt, wie z. B. beim Chromchlorid. Die Chlormetalle der alkalischen Metalle erleiden diese Veränderungen nicht, eben so auch nicht Chlorbaryum und Chlorstrontium. Chlorcalcium wird nur in einem sehr geringen Maafse zersetzt. Die alkalischen Chlormetalle werden durchs Erhitzen weit leichter beim Zutritte der Luft, als beim Ausschlusse derselben, theilweise und bei sehr starker Hitze gänzlich verflüchtigt.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Chlormetalle, sie mögen auflöslich oder unauflöslich sein, auf die Weise, dass man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die man aus Kupferoxyd und Phosphorsalz geblasen hat, und dann die Flamme des Löthrohrs darauf leitet. Die Perle umgiebt sich dann mit einer schönen blauen Flamme. Wenn der Chlorgehalt in einer Verbindung nur gering ist, so dauert diese Erscheinung nur kurze Zeit, kommt aber von Neuem zum Vorschein, wenn man eine neue Menge zu der Phosphorsalzperle setzt (Berzelius). Zu diesem Versuche muss ein Phosphorsalz angewandt werden, das frei von Chlornatrium oder einem andern Chlormetall ist.

Die freie Chlorwasserstoffsäure, so wie die auflöslichen Chlormetalle, verhalten sich also gegen salpetersaure Silberoxydauflösung so eigenthümlich, dass man sie nicht mit anderen Substanzen, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist, verwechseln kann. In den unauflöslichen Chlormetallen entdeckt man die Gegenwart des Chlors durch das Löthrohr, oder auf die Weise, dass man sie mit kohlensaurem Alkali zusammenschmelzt, wodurch ein in Wasser auflösliches Chlormetall gebildet wird.

Unterchlorichte Säure, $\dot{Cl}$.

Sie ist im reinen Zustande, wenn sie durch Einwirkung des Chlorgases auf Quecksilberoxyd erhalten worden ist, ein gefärbtes Gas, von ähnlicher, aber etwas dunklerer Farbe als das Chlorgas. Auch der Geruch des Gases ist dem des Chlorgases ähnlich (Balard, Pelouze). Sie zerlegt sich bei höherer Tempe-

ratur mit Detonation in Chlor- und in Sauerstoffgas; bei gewöhnlicher Temperatur kann sie im Tageslichte längere Zeit (einige Stunden) unverändert bleiben, im Sonnenlichte aber zersetzt sie sich wie durch höhere Temperatur, aber ohne Verpuffung. Das Gas wird vom Wasser und vom Quecksilber absorbirt, zersetzt sich durch Chlorwasserstoffgas in Chlor und in Wasser, verwandelt Metalle in Oxyde und Chloride, oxydirt Brom und Jod, so wie auch Schwefel, Selen, Phosphor und Arsenik zu Säuren; erstere beide ohne, letztere vier mit Detonation, wobei Chlor frei wird, das sich mit dem Ueberschuss der Substanz verbindet. Sie zersetzt die meisten organischen Substanzen unter Entwickelung von Kohlensäure und Chlorgas; Indigo wird in eine gelbe, etwas bittere Substanz verwandelt. Sie greift die Oberhaut des menschlichen Körpers stark an, und färbt dieselbe braunroth.

Die wässerige Säure ist im concentrirten Zustande gelblich, im verdünnten Zustande aber farblos. Sie kann im Dunkeln längere Zeit unverändert erhalten werden; im Tageslichte, schneller aber noch im Sonnenlichte, zersetzt sie sich in Chlor und in höhere Oxydationsstufen des Chlors; es bildet sich dabei auch ein wenig Chlorwasserstoffsäure. Durch die Wärme zersetzt sich die verdünnte Säure nicht sogleich, daher sie sogar destillirt werden kann, wobei aber immer etwas von der Säure zersetzt wird, aber um so weniger, je rascher die Destillation geschieht und je concentrirter die Säure ist, da dann ihr Kochpunkt niedriger wird.

Die Säure verbindet sich mit Basen zu unterchlorichtsauren Salzen. Da bei der Verbindung eine Entwickelung von Wärme entsteht, durch welche das entstandene Salz wieder zersetzt werden kann, so muss die Verbindung sehr allmälig und unter äufserer Abkühlung bewerkstelligt werden. Die Salze erhalten sich längere Zeit unzersetzt bei einem Ueberschuss an Base und bei niedriger Temperatur; bei etwas erhöhter Temperatur verwandeln sie sich in Chlormetalle und in chlorsaure Salze, und geben daher Sauerstoffgas, wenn die Temperatur zu sehr erhöht wird. — Die unterchlorichte Säure treibt Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und kohlensauren Erden; andererseits aber wird auch durch einen Strom von Kohlensäuregas die unterchlorichte Säure aus den Auflösungen ihrer Salze, aber nur zum Theil, frei. Durch concentrirte Phosphorsäure kann aus den unterchlorichtsauren Salzen die unterchlorichte Säure als Gas ausgetrieben

werden, doch ist es schwer, sie ganz frei von Chlorgas zu erhalten (Balard).

Die unterchlorichte Säure kann, nach Williamson, auch noch auf die Weise erhalten werden, dass man zu den sehr verdünnten Auflösungen von Alkalien oder alkalischen Erden ein Uebermaafs von Chlor leitet. Das zuerst entstandene unterchlorichtsaure Salz wird durch das überschüssige Chlor in ein Chlormetall verwandelt, während freie unterchlorichte Säure entsteht, die abdestillirt werden kann. Das Destillat verhält sich aber gegen die meisten Reagentien wie ein verdünntes Chlorwasser. Namentlich verändert es nicht die Farbe einer Auflösung des rothen übermangansauren und die des zweifach-chromsauren Kali's.

Die unterchlorichtsauren Salze im reinen Zustande sind wenig bekannt, und nur wenige dargestellt worden. Desto bekannter sind die Mengungen derselben mit Chlormetallen, namentlich die der unterchlorichtsauren Alkalien und der unterchlorichtsauren Kalkerde mit den entsprechenden Chlormetallen, welche entstehen, wenn man Chlorgas in geringer Menge zu den Auflösungen der Hydrate der Alkalien, oder der kohlensauren Alkalien, oder zu dem Hydrate der Kalkerde bei niederer Temperatur leitet, oder wenn man jene Auflösungen bei der Behandlung mit mehr Chlorgas sehr verdünnt. Diese Verbindungen sind gewöhnlich unter den Namen Chlorkali, Chlornatron und Chlorkalk bekannt. Die Auflösungen bleichen das Lackmuspapier, doch um so schneller, je weniger sie freies Alkali oder freies Hydrat der Erde enthalten. Ist der Ueberschuss von letzterem sehr bedeutend, so wird das Lackmuspapier entweder sehr spät oder gar nicht gebleicht. Auch andere Farben organischen Ursprungs, selbst die von Indigo, werden zerstört, aber alle bedeutend leichter und schneller beim Zusatz einer verdünnten Säure.

Die Verbindungen sind vollständig im Wasser löslich, nur der Chlorkalk lässt gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser Kalihydrat ungelöst zurück. Die Auflösungen haben einen eigenen, der wässerigen Auflösung der unterchlorichten Säure ähnlichen Geschmack.

Setzt man zu den Auflösungen dieser Verbindungen einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure, von Schwefelsäure, auch selbst von Salpetersäure oder anderen Säuren, so wird dadurch Chlor aus ihnen entwickelt. Setzt man indessen zur Auflösung des Chlorkalks nur so viel verdünnte Salpetersäure, dass die

Hälfte der Kalkerde gesättigt wird, so erhält man, nach Gay-Lussac, unterchlorichte Säure. Je stärker und je concentrirter die angewandte Säure ist, mit desto gröfserer Heftigkeit wird aus ihnen Chlorgas entwickelt. Daher ist die Erzeugung des Chlorgases am lebhaftesten, wenn zur Zersetzung concentrirte Schwefelsäure angewandt wird. Essigsäure und andere organische Säuren entwickeln das Chlorgas mit minderer Heftigkeit. Auch die Kohlensäure entwickelt aus diesen Auflösungen allmälig Chlor, weshalb sie, wie die festen Verbindungen, schwach nach Chlor riechen, das durch die Kohlensäure der Luft aus ihnen entbunden wird. Beim Zutritt der Luft werden sie deshalb endlich zersetzt.

Das Chlorgas, welches durch Säuren aus den Chloralkalien und dem Chlorkalke entwickelt wird, ist nicht rein, sondern enthält gewöhnlich mehr oder weniger unterchlorichte Säure.

Die Auflösungen der Chloralkalien und des Chlorkalkes bringen in der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds wegen ihres Gehalts an Chlormetall einen weifsen Niederschlag von Chlorsilber hervor, der sich auch bei längerem Stehen im Dunklen nicht verändert, und überhaupt nur die Veränderungen erleidet, denen Chlorsilber überhaupt durch den Einfluss des Lichtes ausgesetzt ist. Ist in den Auflösungen ein Ueberschuss von Base, enthält namentlich die Auflösung des Chlorkalks viel überschüssiges Kalkerdehydrat, so erzeugt sich zwar auch durch eine geringe Menge des salpetersauren Silberoxyds nur ein weifser Niederschlag von Chlorsilber; bei einem Ueberschuss der Silberoxydauflösung aber entsteht zugleich eine braune Fällung von Silberoxyd, welche durch Zusetzen von Salpetersäure verschwindet, während das Chlorsilber ungelöst bleibt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt zuerst eine Fällung von Quecksilberchlorür, die aber nach und nach sich auflöst, indem sie sich in Quecksilberchlorid verwandelt. Bei einem Ueberschuss von Base wird Quecksilberoxydul gefällt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd bringt einen Niederschlag hervor, der im ersten Augenblicke weifs ist, bald aber gelb und oranienroth zu werden anfängt, endlich braun wird und aus Bleisuperoxyd besteht. Enthält die Auflösung nicht zu viel freie Base und ist sie verdünnt, so setzt sich das braune Bleioxyd fest an die Wände des Glases als ein schwarzbrauner Ueberzug an, während die Auflösung ganz farblos ist.

Eine Auflösung von rothem übermangansauren Kali behält die rothe Farbe. Nur wenn die Auflösung viel freie Base enthält, verändert sich die Farbe allmälig und wird grün (S. 90). Die Farbe einer Auflösung von chromsaurem Kali wird ebenfalls nicht verändert.

Werden diese Verbindungen im festen Zustande in einer Retorte erhitzt, so entweicht zuerst gewöhnlich eine sehr geringe Menge von Chlorgas, und die unterchlorichtsauren Salze verwandeln sich in Chlormetalle und in chlorsaure Salze, welche letztere sich bei fortgesetztem Erhitzen in Chlormetalle und in Sauerstoffgas zersetzen, welches in grofser Menge gasförmig entweicht, und leicht erkannt werden kann, wenn ein glimmender Holzspahn an die Mündung des Retortenhalses gehalten wird. Nur wenn gemeinschaftlich mit dem Sauerstoffgase zu viel Wasserdämpfe fortgehen, kann bisweilen die Entzündung des glimmenden Holzspahns nicht glücken. Es ist deshalb besser, an die Retorte eine Vorlage anzulegen, in welcher sich die Wasserdämpfe verdichten können, oder das Sauerstoffgas über Wasser aufzufangen, um es seiner Natur nach untersuchen zu können.

Auch durch Abdampfen der Auflösungen der Chloralkalien werden dieselben nach und nach in Chlormetalle und in chlorsaure Salze zerlegt.

An der bleichenden Eigenschaft ihrer Auflösungen, wenn sie nicht zu viel freie Base enthalten, und an der Entwickelung von Chlorgas durch Behandlung mit starken Säuren können also die Verbindungen der unterchlorichtsauren Salze mit Chlormetallen in Auflösungen, und durch die Entwickelung von Sauerstoffgas beim Erhitzen auch in fester Form erkannt werden.

Chlorichte Säure, $\dddot{Cl}$.

Diese Säure, durch Behandlung eines Gemenges von arsenichter Säure und von chlorsaurem Kali mit Salpetersäure erhalten, ist ein grüngelbes Gas, von einem sehr unangenehmen Geruch, der von dem des Chlors und der unterchlorichten Säure bestimmt verschieden ist. Durch starke Abkühlung wird es zu einer röthlichen Flüssigkeit condensirt. Es zersetzt sich unter Explosion bei einer Temperatur von + 57° C. in Chlorgas und in Sauerstoffgas. Viele Metalle werden von dem Gase der chlo-

richten Säure, wenn dasselbe trocken ist, nicht angegriffen, aber Quecksilber absorbirt es vollkommen (Millon).

Das Gas ist im Wasser löslich; die Auflösung hat eine tiefere gelbe Farbe als die des Chlorwassers. Sie färbt die Haut des menschlichen Körpers schwach braungelb, schmeckt ätzend, bleicht Lackmuspapier ohne es zu röthen, auch nach einem Zusatze von arsenichter Säure, und zerstört die Farbe der Lackmustinktur und des Indigos. Nach längerer Zeit entfärbt sich die Auflösung der chlorichten Säure und sie wird ganz farblos.

Die wässerige Auflösung der chlorichten Säure greift Gold, Platin, und selbst mehrere andere Metalle nicht an, aber Quecksilber wird in Quecksilberchlorid und in Quecksilberoxyd verwandelt.

Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Salpetersäure scheint die chlorichte Säure nicht zu zersetzen. Aus Jodwasserstoffsäure und einer Auflösung von Jodkalium wird durch dieselbe sogleich Jod ausgeschieden.

Schwefelwasserstoffwasser wird durch die Auflösung der chlorichten Säure nach einiger Zeit durch sich ausscheidenden Schwefel milchicht und verwandelt dieselbe in Chlorwasserstoffsäure.

Durch eine Auflösung von Kalihydrat wird anfangs die gelbe Farbe der Auflösung der chlorichten Säure nicht zerstört; nach einiger Zeit aber wird sie farblos; und ist die Kalilösung im Uebermaafs, so verliert die Auflösung die Eigenschaft, das Lackmuspapier schnell zu bleichen; die Bleichung erfolgt erst nach sehr langer Zeit. Durch Uebersättigung mit Salpetersäure wird die Auflösung sogleich wieder gelb, und die chlorichte Säure frei.

Auch Ammoniak im Ueberschuss zu der Auflösung der chlorichten Säure gesetzt, entfärbt dieselbe anfangs nicht. Nach einiger Zeit wird sie aber, unter Entwickelung von Luftblasen, farblos, und ist in eine Auflösung von Chlorammonium verwandelt. Uebersättigt man sie mit Salpetersäure, so giebt eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen starken Niederschlag von Chlorsilber.

Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt keine Fällung hervor. Die Auflösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit.

Die rothe Auflösung von übermangansaurem Kali wird durch die Auflösung der chlorichten Säure sogleich entfärbt; es setzt sich nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag

von Manganoxydhydrat ab, und in der Auflösung giebt Ammoniak im Ueberschuss einen Niederschlag von Oxydhydrat. — Umgekehrt wird eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul durch eine Auflösung der chlorichten Säure höher oxydirt. Setzt man dann ein Alkali hinzu, so wird braunes Manganoxydhydrat gefällt.

Eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali wird durch die chlorichte Säure nicht grün gefärbt, auch nicht beim Kochen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der Auflösung der chlorichten Säure einen weifsen Niederschlag, der sich in vielem Wasser mit Hinterlassung einer sehr geringen Menge von Chlorsilber auflöst.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt in einer Auflösung der chlorichten Säure einen weifsen Niederschlag, der in vielem, besonders in erwärmtem Wasser auflöslich ist. Das Ganze bleibt durch eine geringe Menge von entstandenem Quecksilberchlorür ein wenig opalisirend.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bewirkt keine Veränderung.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt keinen Niederschlag; nach längerer Zeit setzt sich aber braunes Bleioxyd ab. Hat man die chlorichte Säure mit Kali übersättigt, so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd ein weifser Niederschlag, der sich beim Umschütteln in dem überschüssig zugesetzten Kali auflöst. Nach längerer Zeit aber setzt sich eine gelbe Fällung ab. Dies ist auch der Fall, wenn die mit Kali übersättigte chlorichte Säure lange gestanden hat.

Die chlorichtsauren Salze sind meistentheils in Wasser auflöslich; sie zersetzen sich in ihren Auflösungen leicht in Chlormetalle und in chlorsaure Salze.

Die chlorichte Säure hat also in ihrer Auflösung die meiste Aehnlichkeit mit dem Chlorwasser und der unterchlorichten Säure. Sie unterscheidet sich von ihnen am besten durch das Verhalten gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und von übermangansaurem Kali.

Unterchlorsäure, (chlorsaure chlorichte Säure), $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$ oder $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$.

Erhält man diese Verbindung durch vorsichtige Destillation von chlorsaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure, so verhält sich die wässerige Auflösung des tiefgelben Gases gegen Reagentien sehr ähnlich der Auflösung der chlorichten Säure.

Chlorsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$.

Die Auflösung derselben in Wasser bildet eine farblose, saure Flüssigkeit. Sie röthet Lackmuspapier; die rothe Farbe desselben bleibt auch nach dem Trocknen. Findet aber beim Trocknen ein Erwärmen statt, so wird das Lackmuspapier etwas, aber nicht stark gebleicht. Eine Indigoauflösung wird durch die verdünnte Säure anfangs nicht entfärbt, sondern erst nach längerer Zeit, aber beim Erhitzen auf der Stelle. Die Chlorsäure ist oft schwach gelblich gefärbt, da sie sehr leicht zersetzt wird, und etwas freies Chlor enthält. Sie darf daher nicht durch Abdampfen bei erhöhter Temperatur concentrirt, oder gar überdestillirt werden, denn dadurch wird sie merklich zersetzt, und um so mehr, je concentrirter sie ist. Es bildet sich dann neben Chlor- und Sauerstoffgas auch Ueberchlorsäure. Von concentrirter Chlorsäure wird Papier, welches in dieselbe getaucht wird, beim Herausziehen lebhaft entzündet; es stöfst dabei einen Geruch aus, welcher dem der Salpetersäure ähnlich ist. Dieser Versuch gelingt indessen nicht immer.

Die Chlorsäure löst metallisches *Zink* unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Die Auflösung enthält aber auch Chlorzink, und giebt daher vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung einen bedeutenden Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Chlorsäure und entwickelt aus ihr Chlor.

Schwefelwasserstoffwasser verwandelt dieselbe unter Absetzung von Schwefel in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure.

Eine Auflösung von *schweflichter Säure* zersetzt sie in Schwefelsäure und in Chlorwasserstoffsäure oder Chlor, je nach der Menge der zugesetzten Säure.

In einer Auflösung von *Jodkalium* und in *Jodwasser-*

stoffsäure bewirkt verdünnte Chlorsäure anfangs keine Zersetzung; bei längerem Stehen aber wird Jod frei und es bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Es geschieht dies schneller beim Erhitzen.

Schwefelsäure, in concentrirtem Zustande zur Chlorsäure gesetzt, zersetzt dieselbe etwas. Salpetersäure im verdünnten Zustande zersetzt die Chlorsäure nicht, und hinzugefügte Silberoxydauflösung verhält sich gegen die gemengte Flüssigkeit wie gegen reine Chlorsäure. Wendet man aber concentrirtere Salpetersäure an, so erfolgt eine geringe Zersetzung und die salpetersaure Silberoxydauflösung wird dann stärker getrübt, besonders beim Erhitzen.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht in der Auflösung der verdünnten Chlorsäure eine geringe Opalisirung, die von einer sehr geringen Beimengung von Chlorwasserstoffsäure oder vielmehr von Chlor herrührt.

Eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in der verdünnten Chlorsäure einen starken weifsen Niederschlag hervor, der in verdünnter Salpetersäure nicht löslich ist. In Essigsäure ist derselbe aber beim Erhitzen fast ganz löslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt keinen Niederschlag.

Eine Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch eine verdünnte Auflösung von Chlorsäure anfangs nicht verändert. Nach längerer Zeit aber wird sie schon in der Kälte vollständig entfärbt und es setzt sich braunes Manganoxydhydrat ab. Schneller geschieht die Veränderung beim Kochen.

Eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali verändert ihre Farbe durch Chlorsäure weder bei langem Stehen, noch beim Kochen.

Auflösungen von Kalihydrat, kohlensaurem Kali und anderen Kalisalzen bewirken, wenn sie nicht zu verdünnt sind, in der Auflösung der Chlorsäure einen Niederschlag von schwerlöslichem chlorsauren Kali, der aber durch vieles Wasser vollständig aufgelöst werden kann.

Die Auflösung des chlorsauren Kali's wird, wenn sie rein ist, durch die Auflösung keines anderen Salzes getrübt, auch nicht durch die des salpetersauren Silberoxyds und selbst nicht durch die des salpetersauren Quecksilberoxyduls. Wird die

Auflösung des Salzes mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure vermischt, so wird sie sogleich gelb gefärbt, und zwar um so schneller und um so dunkler gelb, je concentrirter die Auflösung des chlorsauren Kali's oder die angewandte Säure war. Schwefelwasserstoffgas aber zersetzt die Auflösung des chlorsauren Kali's weder in der Kälte noch bei der Kochhitze.

Uebergiefst man das trockene chlorsaure Kali in kleinen Mengen mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es sogleich schon in der Kälte tief braungelb gefärbt, während tief grüngelbe Dämpfe von Unterchlorsäure entwickelt werden. Beim Stehen in der Kälte löst sich das Salz in der Schwefelsäure auf und bildet durch Absorption von Unterchlorsäure eine dunkel braungelbe Flüssigkeit, aus welcher überchlorsaures Kali sich abscheidet.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure, auf das trockene Salz gegossen, entwickelt unter Schäumen gelbgrüne Dämpfe von Chlor und unterchlorichter Säure. Salpetersäure greift das Salz weit weniger an, und Essigsäure gar nicht.

Durch die Hitze werden sämmtliche chlorsauren Salze zersetzt. Sie verwandeln sich entweder in Chlormetalle, indem der ganze Sauerstoffgehalt des Salzes entweicht, oder sie hinterlassen das Oxyd, und die Chlorsäure entweicht als ein Gemenge von Chlorgas und Sauerstoffgas. — Das chlorsaure Kali verwandelt sich durchs Schmelzen unter Sauerstoffgasentwickelung in Chlorkalium. Wendet man eine plötzliche Hitze an, so verwandelt sich das Salz erst in Chlorkalium und in überchlorsaures Kali, welches letztere durch die fernere Einwirkung der Hitze unter Sauerstoffgasentwickelung in Chlorkalium zerlegt wird. Wird aber zum Schmelzen des Salzes eine möglichst geringe Hitze angewandt, so kann man es dahin bringen, dass sich das chlorsaure Kali in Chlorkalium und in Sauerstoffgas verwandelt, ohne überchlorsaures Kali gebildet zu haben; es gehört jedoch hierzu eine äufserst lange anhaltende Hitze. Mengt man das chlorsaure Kali mit Mangansuperoxyd und anderen Metalloxyden, so zersetzt es sich durch die Hitze in wenigen Augenblicken und das Sauerstoffgas ist in möglichst kurzer Zeit entbunden worden.

Uebergiefst man das chlorsaure Kali mit etwas Schwefel gemengt mit concentrirter Schwefelsäure, so schlägt aus dem Gemenge eine starke Flamme hervor. Der Versuch gelingt bes-

ser mit rauchender Schwefelsäure, als mit nicht rauchender, besonders wenn letztere zu viel Wasser enthält.

Wird eine kleine Menge von chlorsaurem Kali mit Schwefel oder mit etwas Phosphor gemengt, so verpufft es mit Heftigkeit durch einen Hammerschlag auf einem Ambofs. In einem eisernen Mörser mit etwas Kohle und Schwefel stark gerieben, verursacht es die stärksten Explosionen. Schmelzt man chlorsaures Kali mit Schwefel, Kohle oder kohlehaltigen Substanzen, z. B. mit organischen Körpern, so oxydiren sich diese mit der gröfsten Heftigkeit, und oft mit gefährlichen Explosionen.

Die Chlorsäure in ihrer wässerigen Auflösung lässt sich also durch ihre leichte Zersetzbarkeit erkennen. Sie verwandelt sich durch eine Menge von Reagentien in Chlorwasserstoffsäure, deren Gegenwart, auch in der kleinsten Menge, durch Silberoxydauflösung zu entdecken ist. Von den wässerigen Auflösungen des Chlors, der unterchlorichten Säure und der chlorichten Säure unterscheidet sich die Chlorsäure durch den Mangel eines sehr starken und ausgezeichneten Geruchs, und durch das Verhalten gegen die Auflösung des übermangansauren Kali's. — Die chlorsauren Salze lassen sich leicht durch das Verhalten beim Schmelzen und durch die Sauerstoffgasentwickelung dabei erkennen, so wie durch die heftige Einwirkung auf verbrennliche Körper bei erhöhter Temperatur. Das chlorsaure Kali in fester Gestalt kann auch in sehr kleinen Mengen durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure erkannt werden.

Ueberchlorsäure, $\dddot{\bar{Cl}}$.

Sie kann fest und krystallinisch erhalten werden. Sie zieht dann leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefst, und bildet dabei weifse Nebel. In ihrer Auflösung ist die Säure von weit gröfserer Beständigkeit als die Chlorsäure; sie kann durchs Abdampfen concentrirt und destillirt werden, wobei freilich ein Theil derselben in Chlor- und in Sauerstoffgas zersetzt wird. Die Säure röthet Lackmuspapier stark, ohne es zu bleichen. Eben so wenig wird auch die Indigoauflösung durch die Säure entfärbt.

Die Ueberchlorsäure löst metallisches Zink unter starker Wasserstoffgasentwickelung auf. Die Auflösung enthält aber

kein Chlorzink und giebt daher keinen Niederschlag mit einer Silberoxydauflösung.

Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure, Schwefelsäure im concentrirten Zustand und Salpetersäure zersetzen die Auflösung der Ueberchlorsäure nicht. Selbst Jodwasserstoffsäure und die Auflösung von Jodkalium werden von derselben, selbst beim Erhitzen, gar nicht oder in einem sehr unbedeutenden Maafse zersetzt.

Durch die Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht in der Ueberchlorsäure kein Niederschlag.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Ueberchlorsäure anfangs nicht entfärbt. Nach langem Stehen findet aber eine Entfärbung statt. Das zweifachchromsaure Kali wird durch Ueberchlorsäure nicht verändert.

Auflösungen von Kalihydrat, kohlensaurem Kali und anderen Kalisalzen bewirken in der Auflösung der Ueberchlorsäure einen krystallinischen Niederschlag von sehr schwerlöslichem überchlorsauren Kali, das aber durch sehr vieles Wasser aufgelöst werden kann. Doch ist dasselbe noch schwerlöslicher als das chlorsaure Kali (S. 562).

Die Auflösung des überchlorsauren Kali's wird, wenn sie rein ist, durch die Auflösung keines anderen Salzes getrübt. Auch wenn das trockene Salz mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure in der Kälte übergossen wird, wird es nicht davon verändert. Die leichteste Methode, schnell und sicher das überchlorsaure Kali vom chlorsauren zu unterscheiden ist, dass man es in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Bleibt es nicht ganz farblos, so enthält es eine Spur von chlorsaurem Kali, dessen Einmengung in ganz geringer Menge schon bewirkt, dass das überchlorsaure Kali beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure gelbbraun wird. — Wird aber das überchlorsaure Kali mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so wird es zersetzt; die freie Säure verflüchtigt sich unter starkem Schäumen, indem ein grofser Theil derselben in Chlor- und in Sauerstoffgas zersetzt wird. Auch durchs Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Salz etwas zersetzt, aber nicht durchs Kochen mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Durch die Hitze werden die überchlorsauren Salze zersetzt, und sie verwandeln sich unter Sauerstoffgasentwickelung in Chlormetalle, oder auch in Oxyde unter gleichzeitiger Entwi-

ckelung von Chlor- und Sauerstoffgas. Sie erfordern zur Zersetzung eine etwas höhere Temperatur als die entsprechenden chlorsauren Salze.

Wird das überchlorsaure Kali, mit Schwefel gemengt, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entzündet sich das Gemenge nicht. Wird es hingegen in sehr kleiner Menge mit Schwefel oder Kohle gemengt in einem eisernen Mörser stark gerieben, so entstehen dadurch eben so starke Explosionen wie bei Anwendung von chlorsaurem Kali. Auch beim Schmelzen mit verbrennlichen Körpern verhält es sich wie dieses.

Die Ueberchlorsäure unterscheidet sich also von der Chlorsäure, mit welcher sie in ihren Salzen leicht verwechselt werden kann, so wie von den übrigen Säuren des Chlors, durch ihre weit gröfsere Beständigkeit und schwerere Zersetzbarkeit durch Reagentien. Vom chlorsauren Kali unterscheidet sich das überchlorsaure Kali besonders durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. In den überchlorsauren Salzen zeigt sich die Säure als eine Säure des Chlors schon dadurch, dass, wenn dieselben in Chlormetalle verwandelt werden, die Gegenwart des Chlors in den Auflösungen derselben durch Silberoxydauflösung erkannt werden kann.

LV. Brom, Br.

Das Brom bildet bei der gewöhnlichen Temperatur eine dunkel rothbraune, fast schwarze Flüssigkeit von einem eigenthümlichen unangenehmen, dem Chlorgas ähnlichen Geruch. Es ist bedeutend schwerer als Wasser; sein specifisches Gewicht ist 2,966. Es kocht bei ungefähr + 47° C., aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich; bewahrt man es in einem Glase, welches nicht ganz damit angefüllt ist, auf, so erfüllt sich der über dem flüssigen Brom befindliche Raum des Glases mit dem rothbraunen Gase des Broms. Die Farbe des Gases ist dunkler als die des Gases der salpetrichten Säure und des Schwefels. Bei einer sehr niedrigen Temperatur, bei — 22° bis 24° C. erstarrt das flüssige Brom zu einer krystallinischen, fast metallisch glänzenden Masse von bleigrauer Farbe.

Die meisten Metalle verbinden sich mit dem Brom und verwandeln sich in Brommetalle. Mit den Auflösungen der Hydrate der feuerbeständigen Alkalien bildet es Brommetalle und bromsaure Alkalien. Mit Ammoniakflüssigkeit im Uebermaafs versetzt, bildet es, unter Freiwerdung von gasförmigem Stickstoffgase, Bromammonium, und wird sogleich entfärbt.

Das Brom bleicht wie das Chlor die Pflanzenfarben, zerstört daher die Farbe des Indigo's und des Lackmus.

Mit einer geringen Menge Wasser verbindet sich das Brom zu einem krystallinischen Hydrate, das aber schon bei + 15° C. in Brom und in eine wässerige Auflösung von Brom zerfällt. In vielem Wasser kann sich das Brom auflösen. Die Auflösung, obgleich sie nicht viel Brom enthält, hat eine hyacinthrothe Farbe und bleicht das Lackmuspapier. Wie das Chlorwasser, so fällt auch das Bromwasser aus der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds Bromsilber. Die rothe Farbe der Auflösung des übermangansauren Kali's wird aber durch Bromwasser zerstört; die Auflösung nimmt eine ähnliche Farbe wie die des Bromwassers selbst an, wird nur noch dunkler, und setzt mit der Zeit Manganoxydhydrat ab. Zweifach-chlorsaures Kali wird nicht durch Bromwasser verändert.

Bromwasserstoffsäure, $\mathrm{Br} + \mathrm{H}$.

Die Bromwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande ein Gas, das viel Aehnlichkeit mit dem Chlorwasserstoffgas hat. An der Luft stöfst dieses Gas weifse Dämpfe aus, die dichter sind, als die, welche von dem Chlorwasserstoffgas erzeugt werden. Das Bromwasserstoffgas wird durch Chlorgas zersetzt, welches ihm den Wasserstoff entzieht, wodurch das Brom frei wird und sich als röthlicher Dampf zeigt, oder, wenn die Menge desselben gröfser ist, einen Niederschlag von röthlichen Tröpfchen bildet. — Das Gas ist im Wasser aufserordentlich auflöslich; die Auflösung ist farblos und ähnelt im concentrirten und verdünnten Zustande der flüssigen concentrirten und verdünnten Chlorwasserstoffsäure. Enthielt indessen das Bromwasserstoffgas freies Brom, so besitzt die flüssige Säure eine dunkele, röthliche Farbe.

Die concentrirte Auflösung von Bromwasserstoffgas in Wasser entwickelt beim Kochen Bromwasserstoffgas; bei einer verdünnten Auflösung geschieht dies nicht. Die bromhaltige Brom-

wasserstoffsäure verliert durchs Kochen das Brom und einen Theil des Bromwasserstoffgases, und es bleibt eine farblose, verdünnte Säure zurück.

Gegen Metalle verhält sich die Bromwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure ähnlich (S. 547).

Durch eine Auflösung von Chlor in Wasser, oder durch Chlorgas, wird die flüssige Bromwasserstoffsäure roth gefärbt, indem Brom frei wird. Salpetersäure wirkt auf Bromwasserstoffsäure nicht schnell, aber beim Erwärmen damit wird sogleich Brom frei; man erhält dadurch eine dem Königswasser ähnliche Flüssigkeit. Auch Schwefelsäure kann der Bromwasserstoffsäure von einer gewissen Concentration beim Erwärmen den Wasserstoff entziehen, während schweflichte Säure frei wird. — Durch Mangansuperoxyd, rothes und braunes Bleioxyd, so wie durch andere Superoxyde wird aus der Bromwasserstoffsäure, wenn diese damit erhitzt wird, ebenfalls Bromgas entwickelt.

Die Bromwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Brommetalle, welche den Chlormetallen in vieler Hinsicht ähnlich sind. Die Verbindungen des Broms mit den Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind flüchtig, doch immer weniger flüchtig als die entsprechenden Chlorverbindungen, mit denen sie gegen Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen.

Die im Wasser auflöslichen Brommetalle werden in ihren Auflösungen auf ähnliche Weise wie die freie Bromwasserstoffsäure durch Reagentien erkannt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in ihnen einen weifsen Niederschlag von Bromsilber, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist; durch Ammoniak wird er aber aufgelöst, doch ist er darin schwerer löslich, als der weifse Niederschlag des Chlorsilbers. Wie dieser schwärzt er sich durch den Einfluss des Lichtes, jedoch etwas langsamer. Durch Schütteln und Umrühren bildet er ähnliche käseartige Flocken, wie das Chlorsilber (S. 171). Er unterscheidet sich von diesem durch einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche, der sogleich verschwindet, wenn man ihn mit Chlorwasserstoffsäure übergiefst. — Giefst man die Flüssigkeit vom Niederschlage des Bromsilbers ab, und übergiefst ihn dann mit starkem Chlorwasser, so wird er, wie auch die Flüssigkeit, röthlich braun, und beim Erhitzen entwickeln sich Dämpfe von freigewordenem Brom,

die in dem leeren Raum des Reagensglases auch bei kleinen Mengen deutlich zu bemerken sind.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen der Brommetalle und in Bromwasserstoffsäure einen weifsen, ins Gelbliche spielenden Niederschlag vòn Quecksilberbromür hervor. In verdünnter Salpetersäure ist derselbe nicht löslich, aber von Chlorwasser wird er zu einer gelbröthlichen Flüssigkeit aufgelöst.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt einen weifsen Niederschlag. In sehr vielem Wasser ist derselbe löslich, doch schwerlöslicher als Chlorblei (S. 139). In dieser Auflösung wird durch Ammoniak ein Niederschlag erzeugt. Wird zu der Auflösung des Brombleis Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, aber weniger als nothwendig ist, um die ganze Menge des Blei's in Schwefelblei zu verwandeln, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, dem ähnlich, der unter ähnlichen Verhältnissen sich zeigt, wenn in einer Auflösung Chlorblei enthalten ist (S. 137). Die Auflösung des Bromblei's mit Alkohol versetzt, giebt nur eine Opalisirung.

Eine Auflösung von Platinchlorid erzeugt in den Auflösungen der Brommetalle keine Fällung, auch nicht nach langem Stehen oder beim Erhitzen.

Eine Auflösung von Palladiumchlorür bringt ebenfalls keinen Niederschlag in den Auflösungen der Brommetalle hervor, auch nicht nach langem Stehen oder beim Erhitzen. Eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul hingegen erzeugt einen rothbraunen Niederschlag von Brompalladium. Ist die Menge des aufgelösten Brommetalls sehr gering, so erscheint der Niederschlag erst nach längerer Zeit und setzt sich dann zum Theil an die Wände des Gefäfses an. Nur bei sehr geringen Spuren von Brommetall entsteht auch selbst bei langem Stehen keine Fällung.

Setzt man zu einer etwas concentrirten Auflösung eines alkalischen Brommetalls eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht keine Veränderung. Fügt man dann aber, ohne umzurühren, eine nicht unbedeutende Menge von concentrirter Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein starker schwarzer Niederschlag, der in hinzugesetztem Wasser auflöslich ist. Er besteht aus wasserfreiem Kupferbromid, das sich auf eine ähnliche Weise gebildet hat, wie unter ähnlichen Umständen das wasserfreie gelbbraune Kupferchlorid (S. 551). — Vermischt

man die Auflösung eines alkalischen Brommetalls mit schwefelsaurem Kupferoxyd und bringt einen oder einige Tropfen der Flüssigkeit auf ein Silberblech, so wird dasselbe nach einiger Zeit geschwärzt, wie unter ähnlichen Umständen auch die Auflösung eines Chlormetalles (S. 552).

Werden die Auflösungen der Brommetalle mit Salpetersäure versetzt, und dann erhitzt, so entwickeln sie gelbrothe Dämpfe von Bromgas. War die Auflösung der Brommetalle farblos, so wird sie dadurch gelbroth, oder im verdünnten Zustande nur gelb gefärbt. Wird das Ganze nicht erhitzt, so erleidet die Auflösung des Brommetalles durch Salpetersäure keine merkliche Veränderung.

Setzt man zu der Auflösung eines Brommetalles Chlorwasserstoffsäure, so wird dasselbe zwar in Chlormetall verwandelt, indem sich Bromwasserstoffsäure bildet, aber die Flüssigkeit bleibt farblos. Enthält indessen das Brommetall etwas von einem bromsauren Salze, wie dies der Fall sein kann, wenn das Brommetall ein alkalisches ist, und durch Einwirkung von Alkali auf Brom bereitet worden ist, so wird alsdann die Flüssigkeit durch freies Brom gelb oder braun.

Leitet man Chlorgas in eine farblose Auflösung eines Brommetalles, so wird diese ebenfalls durch das freigewordene Brom gelbroth oder gelb gefärbt. Dasselbe bewirkt Chlorwasser oder Chlorkalk, wenn diese zu einer Auflösung von Brommetall gesetzt werden, welche durch irgend eine Säure sauer gemacht worden ist.

Das Chlor ist das empfindlichste Reagens, um die kleinsten Mengen von Brommetall oder von Bromwasserstoffsäure in einer Auflösung oder in einem Salzgemenge aufzufinden. Um indessen sehr kleine Mengen von Brommetall durch Chlor zu entdecken, ist es nöthig, das dadurch freiwerdende Brom durch Aether abzuscheiden. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Zu der Flüssigkeit oder der concentrirten Auflösung des Salzgemenges, in welchem man eine kleine Menge von einem Brommetall vermuthet, wird in einem Gefäfse von weifsem Glase, das gut verschlossen werden kann, so viel Aether gesetzt, dass nach dem Umschütteln eine Schicht von einigen Linien Dicke auf der Flüssigkeit schwimmt. Man setzt darauf vorsichtig Chlorwasser zu derselben (bei kleinen Mengen von Brom nur einige Tropfen), verschliefst die Flasche und schüttelt sie um. Nachdem der Aether sich abgesondert, erscheint er durch einen Gehalt von

Brom braun, oder bei kleinen Mengen gelblich; bei Abwesenheit von Brom bleibt er farblos. Durch längeres Stehen von mehreren Tagen verwandelt sich das Brom in seiner ätherischen Auflösung in Bromwasserstoffsäure, und der Aether wird vollkommen farblos; durch etwas hinzugefügtes Chlorwasser wird indessen die frühere Färbung wieder hergestellt. Wenn bei diesem Versuche der Aether zu wenig gefärbt erscheint, so dass der Bromgehalt in der zu untersuchenden Flüssigkeit zweifelhaft erscheint, so ist es gut, einen Gegenversuch mit einer Salzauflösung anzustellen, von welcher man weifs, dass sie frei von Brommetallen ist; man behandelt sie auf gleiche Weise mit derselben Menge Chlorwasser und Aether, und sieht, ob der Aether ganz weifs gegen den zum anderen Versuch angewandten erscheint. Leitet man durch die zu prüfende Flüssigkeit Chlorgas, statt Chlorwasser hinzuzufügen, so kann so viel freies Chlor aufgelöst werden, dass der darauf hinzugesetzte Aether eine gelbliche Farbe davon annimmt, ohne dass Brom vorhanden zu sein braucht. — Es ist hierbei nur zu bemerken, dass ein aufgelöstes Jodmetall sich gegen Chlorwasser und Aether eben so verhält, wie ein Brommetall.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass, wenn man auf diese Weise in einem Salzgemenge nicht deutlich Brom findet, man dasselbe mit Weingeist digeriren muss. Man verdampft darauf den Weingeist von der Auflösung, löst den trockenen Rückstand in wenig Wasser auf, und behandelt die Auflösung auf die angeführte Weise mit Chlorwasser und Aether.

Wird Stärkemehlauflösung zu farblosen Auflösungen von Brommetallen gesetzt, zu welchen man Salpetersäure hinzugefügt hat, so wird dadurch die Flüssigkeit bräunlich. Diese Färbung ist aber nicht charakteristisch, und man bedient sich des Stärkemehls nur, um Brommetalle von Jodmetallen zu unterscheiden, aber nicht um erstere in Auflösungen zu erkennen.

Werden Bromsilber, Bromblei und andere nicht flüchtige Brommetalle mit kohlensaurem Alkali gemengt und geschmolzen, so werden sie, wie die entsprechenden Chlormetalle, zerlegt (S. 552), und es bildet sich alkalisches Brommetall.

Werden die Brommetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entwickeln die meisten von ihnen Brom, das als Gas den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt, und durch seine gelbe, der

salpetrichten Säure ähnliche Farbe sehr gut bei Tage, weniger gut bei Licht erkannt werden kann. Zu gleicher Zeit bildet sich hierbei auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure. Einige Brommetalle werden durch Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. Quecksilberbromid. — Statt der Schwefelsäure kann man sich des zweifach schwefelsauren Kali's bedienen, und dies mit dem Brommetall in einer kleinen, unten zugeschmolzenen Glasröhre schmelzen, wodurch sich aufser schweflichter Säure und Bromwasserstoffsäure Bromdampf bildet, der an seiner Farbe leicht erkannt werden kann.

Werden Brommetalle mit neutralem oder zweifach-chromsaurem Kali zusammengerieben, und mit concentrirter, am besten mit rauchender Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte übergossen, und diese darauf mäfsig erwärmt, so destillirt, ähnlich wie bei Anwendung von Chlormetallen, unter gleichen Umständen (S. 553) eine blutrothe Flüssigkeit über, welche indessen aus reinem Brom besteht und, mit einem Ueberschusse von Ammoniak behandelt, eine farblose Auflösung giebt, welche nur Bromammonium enthält. Enthält indessen das angewandte Brommetall eine kleine Menge von Chlormetall, so wird hierbei das Ammoniak mehr oder weniger gelblich durch chromsaures Ammoniak gefärbt, weil neben dem freien Brom auch Chrom-Acichlorid überdestillirt war. Dies ist die einzige Methode, um mit Sicherheit eine Einmengung von Chlormetall in einem Brommetalle zu entdecken. Auch selbst kleine Mengen von eingemengtem Chlormetall können auf diese Weise im Brommetall gefunden werden.

Beim Erhitzen scheinen sich die Brommetalle den Chlormetallen ähnlich zu verhalten.

Vor dem Löthrohre giebt ein Brommetall, wenn es zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt wird, der Flamme eine blaue Farbe, wie es bei Chlormetallen unter denselben Umständen der Fall ist, nur zieht sich die Farbe der Flamme, die durch Brommetalle hervorgebracht wird, mehr ins Grünliche, besonders an den Rändern der Flamme (Berzelius).

Die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle erkennt man in den Auflösungen an den Niederschlägen, welche in denselben durch Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehen. Das Bromsilber unter-

scheidet sich von allen Niederschlägen, welche durch salpetersaures Silberoxyd in den Auflösungen der Substanzen, von denen bisher geredet ist, gefällt werden, wie das Chlorsilber durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure. Wie sich beide von einander unterscheiden, ist oben, S. 568 angegeben worden. — In den im Wasser unlöslichen Brommetallen erkennt man die Gegenwart des Broms auf die Weise, wie es beim Bromsilber, S. 568 angegeben worden ist. Auch kann aus ihnen der Bromgehalt durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali abgeschieden werden.

Bromsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{B}$.

Die Bromsäure bildet in ihrem wasserhaltigen Zustande eine farblose, oft schwach röthliche Flüssigkeit, welche nicht bei erhöhter Temperatur abgedampft und destillirt werden kann, ohne dass sie ganz, oder ein bedeutender Theil derselben in Brom und in Sauerstoff zersetzt wird. Sie röthet das Lackmuspapier, und bleicht es später, wenn es mit der Säure erhitzt worden ist.

Durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure und Schwefelsäure wird die Bromsäure auf eine ähnliche Weise zersetzt, wie die Chlorsäure (S. 561), und Brom wird dabei frei. Bromwasserstoffsäure zersetzt sie ebenfalls unter Abscheidung von Brom.

Die Bromsäure bildet mit einigen Basen, welche mit der Chlorsäure im Wasser auflösliche Salze geben, Verbindungen, die schwerlöslich oder unlöslich sind.

In der Auflösung des bromsauren Kali's entsteht durch *Chlorbaryum* sogleich kein Niederschlag; nach kurzer Zeit aber setzt sich eine reichliche krystallinische Fällung von bromsaurer Baryterde ab.

Chlorcalcium erzeugt keinen Niederschlag.

Durch eine Auflösung von *salpetersaurem Silberoxyd* entsteht, auch wenn das bromsaure Kali kein Brommetall enthält, ein weifser Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure fast ganz unauflöslich ist. Er ist fast, aber nicht vollkommen unlöslich im Wasser. Durch Ammoniak wird er aufgelöst; übersättigt man die ammoniakalische Auflösung durch verdünnte Salpetersäure, so entsteht zuerst, auch bei bedeutenden Mengen von aufgelöstem bromsauren Silberoxyd, nur eine Opalisirung,

nach einiger Zeit aber ein Niederschlag, während die Flüssigkeit durch freies Brom etwas röthlichbraun wird. Vom Chlorsilber unterscheidet sich dieser Niederschlag dadurch, dass er durch die Einwirkung des Lichts langsamer geschwärzt wird; mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, verwandelt er sich in Chlorsilber, während dabei Brom frei wird, das beim Erhitzen als röthlicher Dampf entweicht, — und dass er, wie die bromsauren Salze überhaupt, mit Kohle gemengt, beim Erhitzen verpufft.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt einen weifsen, in Salpetersäure in der Kälte nicht löslichen Niederschlag. Nach langem Stehen indessen löst er sich darin auf.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt in den concentrirten Auflösungen der bromsauren Salze einen weifsen Niederschlag, in verdünnten aber nicht. Nach längerer Zeit bilden sich aber in einer solchen Flüssigkeit Krystalle von bromsaurem Bleioxyd.

Wird zu der Auflösung eines bromsauren Salzes concentrirte Schwefelsäure gesetzt, so wird sie schon in der Kälte sogleich röthlichbraun gefärbt, und es entweichen Dämpfe von Brom, die den leeren Raum des Glases anfüllen. Auch eine verdünnte Auflösung des bromsauren Salzes wird durch verdünnte Schwefelsäure schon etwas gefärbt, und es gehört eine bedeutende Verdünnung dazu, bis diese Erscheinung unmerklich wird. Werden die bromsauren Salze im festen Zustande mit Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sich sogleich aus ihnen Bromgas und Sauerstoffgas. Ersteres kann selbst in kleinen Mengen an seiner Farbe erkannt werden. Es bildet sich dabei kein überbromsaures Salz. In manchem bromsauren Salze, wie z. B. in der bromsauren Baryterde, wird die Bromsäure nicht in der Auflösung, sondern nur im festen Zustande auf die erwähnte Art zersetzt.

Auch Salpetersäure zersetzt auf eine ähnliche Weise die Auflösung eines bromsauren Salzes, wie Schwefelsäure, nur minder energisch.

Durch Chlorwasserstoffwasser wird die Auflösung eines bromsauren Salzes sogleich gelbgrün; es entwickelt sich, gewöhnlich unter Brausen, ein Geruch nach chlorichter Säure.

Schwefelwasserstoffgas zersetzt die Auflösung des bromsauren Kali's schon in der Kälte. Es bildet sich Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure unter Absetzung von Schwefel.

Die bromsauren Salze werden im festen Zustande durchs Glühen auf eine ähnliche Weise wie die chlorsauren Salze unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt und in Brommetalle verwandelt. Es bildet sich dabei in keiner Periode der Zersetzung ein überbromsaures Salz. Manche bromsauren Salze hinterlassen beim Glühen die Base im oxydirten Zustande, und geben ein Gemenge von Sauerstoff- und von Bromgas.

Die bromsauren Salze verpuffen mit fast gleicher Heftigkeit, wie die chlorsauren Salze, wenn sie mit verbrennlichen Körpern erhitzt werden. Mit Kohle und Schwefel in einem eisernen Mörser stark gerieben, verursacht das bromsaure Kali, wie das chlorsaure Kali, sehr starke Explosionen.

Die bromsauren Salze haben also die meiste Aehnlichkeit mit chlorsauren Salzen. Von diesen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie in ihren Auflösungen einen Niederschlag durch salpetersaure Silberoxydauflösung erzeugen, und dass sie im festen Zustande durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure kein gelbgrünes, sondern ein rothbraunes Gas entwickeln. Von anderen Salzen unterscheiden sie sich dadurch, dass sie heftig verpuffen, wenn sie mit brennbaren Stoffen gemengt, erhitzt, oder in einem eisernen Mörser stark gerieben werden.

LVI. Jod, J.

Das Jod ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein fester, krystallinischer Körper von schwarzer Farbe. Es ist schwerer als Wasser, sein specifisches Gewicht ist 4,947. Der Geruch desselben hat Aehnlichkeit mit dem des Chlors, doch ist er weit schwächer. Es ist sehr weich, zerreiblich, und lässt sich pulvern. Es schmilzt bei einer etwas höheren Temperatur als die des kochenden Wassers zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit; wenn es noch stärker erhitzt wird, so verflüchtigt es sich; das Jodgas hat eine schöne, ausgezeichnete violettrothe Farbe.

Das Jod ist höchst wenig im Wasser löslich, die Auflösung hat eine schwach bräunliche Farbe; es löst sich aber leicht darin auf, wenn das Wasser Salze, namentlich Jodmetalle enthält.

Die Auflösungen, in denen das Jod, ohne mit anderen Substanzen eine chemische Verbindung zu bilden, enthalten ist, haben eine braune Farbe. Das Jod zerstört die Pflanzenfarben lange nicht so stark wie Chlor und Brom; es verbindet sich sogar mit mehreren vegetabilischen Stoffen, wie z. B. mit Stärkemehl. Das Jod färbt die Haut des menschlichen Körpers wie Salpetersäure gelb; es verschwindet jedoch diese Färbung nach einiger Zeit von selbst. Die Farbe einer Indigoauflösung wird durch Jod, welches in Wasser suspendirt ist, erst nach sehr langer Zeit zerstört; beim Erhitzen aber bald. Lackmuspapier wird durch Jodwasser nicht gebleicht, auch nicht durch eine alkoholische Jodauflösung. Eben so wenig wird die Farbe der Lackmustinctur in der Kälte durch suspendirtes Jod zerstört.

Gegen Metalle, so wie gegen Auflösungen der Hydrate der Alkalien verhält sich das Jod ähnlich wie Chlor und Brom. Mit Ammoniak bildet es Jodammonium und Jodstickstoff, der sich als ein unlösliches schwarzes Pulver absondert, welches sehr leicht bei einem Druck heftig detonirt.

Die rothe Farbe der Auflösung des übermangansauren Kali's wird anfangs durch Jod nicht zerstört; nach einiger Zeit aber wird die Flüssigkeit braun, und setzt Manganoxydhydrat ab. Durch Kochen wird diese Zersetzung befördert.

Die kleinsten Mengen von freiem Jod können durch die Erzeugung der blauen Verbindung desselben mit Stärkemehl erkannt werden. Die Auflösung des Stärkemehls in heifsem Wasser (der sogenannte Kleister) ist das vortrefflichste Reagens für freies Jod. Die blaue Verbindung wird nicht nur durch freies festes Jod erzeugt, sondern auch durch Auflösungen, die das Jod als freies Jod enthalten, und daher eine braune Farbe haben, wie z. B. die Auflösung des Jods in Alkohol, in Jodwasserstoffsäure, in Jodkalium und in anderen Salzauflösungen. Setzt man zum Stärkemehlkleister, der noch mit vielem Wasser verdünnt sein kann, eine geringe Menge einer Auflösung von Jod in Alkohol, oder in anderen Auflösungsmitteln, so wird das Ganze sogleich tief blau gefärbt. Nur bei äufserst geringen Mengen von freiem Jod kann die Farbe röthlich oder violett erscheinen; bei gröfseren hingegen ist sie so intensiv blau, dass sie schwarz erscheint. Ist zu wenig Stärkemehl gegen eine grofse Menge von freiem Jod vorhanden, so ist die Farbe der Verbindung nicht blau, sondern dunkelgrün. Wird das Starkemehl, in kaltem Wasser suspendirt, mit einer alkoholischen Jodauflösung behan-

delt, so werden nur die Stärkemehlkörner schwarzblau gefärbt; es ist daher immer besser, zu Reactionen den Stärkemehlkleister anzuwenden.

Die blaue Verbindung ist im Wasser nur zum Theil löslich und giebt demselben eine blaue Farbe. Verdünnt man sie mit sehr vielem Wasser, so setzt sie sich als Bodensatz ab. Wird sie im sehr verdünnten Zustande erhitzt, aber nicht bis zum Kochen, so verliert sie ihre blaue Farbe und wird farblos; nach dem Erkalten bekommt sie aber die blaue Farbe wieder. Man kann diesen Versuch sehr oft mit demselben Erfolge wiederholen: hat man aber das Ganze zu stark, bis zum Kochen erhitzt, oder gar einige Zeit hindurch gekocht, so kommt die blaue Farbe nach dem Erkalten nicht wieder zum Vorschein.

Setzt man zu der blauen Verbindung, wenn sie durch Stärkemehlkleister und eine alkoholische Auflösung von Jod entstanden ist, Kalihydratauflösung, so wird die blaue Farbe sogleich zerstört, und das Ganze wird farblos. Aber jede Säure, auch eine schwache, wie z. B. Essigsäure, stellt dann die blaue Farbe sogleich wieder her; jedoch nicht Chlor- oder Bromwasser. Durch den Einfluss des Kalihydrats ist durch das freie Jod Jodkalium und jodsaures Kali gebildet worden, welche durch die freie Säure Jod ausscheiden, das mit dem Stärkemehl die blaue Verbindung bildet. — Auch durch Chlor- und Bromwasser wird die blaue Farbe des Jodstärkemehls zerstört. Durch vorsichtiges Hinzusetzen von Schwefelwasserstoffwasser, von schweflichter Säure, von Zinnchlorür, von phosphorichter Säure, von arsenichter Säure oder anderen reducirenden Reagentien kann dann die blaue Farbe wieder hergestellt werden; ein Uebermaafs dieser Substanzen zerstört sie aber wiederum. Wenn die durch Schwefelwasserstoffwasser hergestellte blaue Verbindung durch Hinzufügung von Chlorwasser wieder zerstört wird, so ist die farblose Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel milchicht. — Auch eine Auflösung von Quecksilberchlorid zerstört die blaue Farbe des Jodstärkemehls.

Jodwasserstoffsäure, I + H.

Die Jodwasserstoffsäure ist im reinen Zustande gasförmig und dem Chlor- und Bromwasserstoffsäuregas ähnlich; doch wird sie leichter als diese durch solche Substanzen, welche sich mit dem Wasserstoff verbinden, zersetzt. Auch durch Behandlung

mit mehreren Metallen, welche sich mit Jod unter Abscheidung von Wasserstoffgas verbinden, wird sie leichter als diese zersetzt; so z. B. durch Quecksilber.

Das Gas löst sich aufserordentlich leicht in Wasser auf; die Auflösung ist farblos und gleicht der flüssigen Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Beim Kochen entwickelt sie Jodwasserstoffgas und wird schwächer. An der Luft färbt sich die flüssige Jodwasserstoffsäure zuerst gelb, und nach und nach dunkelbraun, indem der Wasserstoff durch die Luft oxydirt wird, und das frei gewordene Jod sich in der noch unzersetzten Säure auflöst.

Gegen Metalle verhält sich die Jodwasserstoffsäure in den meisten Fällen ähnlich wie die Chlorwasserstoffsäure (S. 547).

Durch Chlor, Salpetersäure und Schwefelsäure erleidet die wässerige Jodwasserstoffsäure ähnliche Veränderungen, wie die Auflösungen der Jodmetalle, von welchen weiter unten die Rede sein wird. Metallische Superoxyde, wie Mangansuperoxyd, rothes und braunes Bleioxyd entziehen ihr auf gleiche Weise Wasserstoff, wie dem Chlorwasserstoff (S. 548) und dem Bromwasserstoff (S. 568), und verwandeln sie in Jod.

Die Jodwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Jodmetalle; diese sind zwar den Chlor- und Brommetallen in mancher Hinsicht ähnlich, doch unterscheiden sich viele Jodmetalle von diesen durch ihre Unlöslichkeit in Wasser. Nur die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien, der Erden und mit einigen anderen Metallen lösen sich in Wasser auf. Diese Auflösungen sind farblos; sie können aber viel Jod auflösen, wodurch sie eine braune Farbe erhalten. Die in Wasser unlöslichen Jodmetalle sind oft charakteristisch gefärbt, weshalb auch eine Auflösung von Jodkalium als Reagens für Auflösungen gewisser Metalloxyde angewandt wird. Des Verhaltens der Jodkaliumauflösung gegen diese Metalloxyde ist daher schon im Vorhergehenden erwähnt worden; jedoch ist das Jodkalium nicht in allen Fällen als Reagens sehr zu empfehlen, weil die dadurch bewirkten Niederschläge in einem Uebermaafse des Fällungsmittels mehr oder weniger auflöslich sind.

Die Verbindungen des Jods mit solchen Metallen, deren Oxyde starke Säuren bilden, sind zwar flüchtig, doch weit weniger als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt in den Auflösungen der Jodmetalle einen weifsen Niederschlag von Jodsilber, der einen Stich ins Gelbliche hat, und zwar

einen stärkeren als das Bromsilber. Durch Erzeugung dieses Niederschlages kann man die Auflösung der Jodmetalle und die freie Jodwasserstoffsäure erkennen, da er, wie das Chlorsilber, das Bromsilber und das bromsaure und jodsaure Silberoxyd, in verdünnter Salpetersäure unauflöslich ist, von den letzteren aber sich dadurch unterscheidet, dass er von freiem Ammoniak fast gar nicht aufgelöst wird, sondern dadurch nur eine weifse Farbe erhält (S. 171). — Wenn die Auflösung eines Jodmetalles zugleich ein Chlormetall enthält, so lässt sich die Gegenwart des Jodmetalles an der Unlöslichkeit des durch salpetersaure Silberoxydauflösung erhaltenen Niederschlags in Ammoniak, so wie durch andere Mittel, sehr leicht erkennen; die Gegenwart des Chlormetalles kann in diesem Falle jedoch leicht übersehen werden. Es ist dann am besten, zu der Flüssigkeit, in welcher durch salpetersaure Silberoxydauflösung ein Niederschlag entstanden ist, Ammoniak im Ueberschusse zu setzen, und darauf die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure zu übersättigen. Entsteht dadurch ein starker Niederschlag, so war in der Auflösung des Jodmetalles auch ein Chlormetall enthalten; entsteht dadurch aber nur eine Opalisirung, so war entweder gar kein Chlormetall vorhanden, oder doch nur eine sehr geringe Menge desselben. — Wenn ein Jodmetall ein Brommetall enthält, so kann die Gegenwart des letzteren auf dieselbe Weise gefunden werden.

Wie die Auflösungen der Jodmetalle durch Auflösungen von Bleioxyd, Quecksilberoxyd, oder von anderen Oxyden zu erkennen sind, ist schon früher, S. 139, 185 und an anderen Orten, angeführt worden.

Eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul bringt in den Auflösungen, selbst von den kleinsten Mengen von Jodmetallen einen tief schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür hervor. Der Niederschlag setzt sich nach einiger Zeit gut und vollständig ab. Palladiumchlorür wirkt eben so, nur setzt sich der Niederschlag nicht gut ab, sondern bleibt lange suspendirt. In Salpetersäure ist die Fällung in der Kälte nicht löslich, wohl aber in einem grofsen Ueberschuss des Jodmetalls. Die Auflösung hat eine sehr dunkelbraune Farbe (S. 206).

Eine Auflösung von Platinchlorid erzeugt in den Auflösungen der Jodmetalle sogleich eine tief schwarze Fällung, die sich aber erst durchs Erhitzen abscheidet, und von der gewöhn-

lich ein Theil die Wände des Gefäfses mit einem schwarzen metallisch glänzenden Ueberzug bekleidet.

Setzt man zu einer Auflösung eines alkalischen Jodmetalls schwefelsaures Kupferoxyd, so entsteht ein weifser Niederschlag von Kupferjodür (S. 161). — Bringt man einen oder einige Tropfen der Flüssigkeit auf Silberblech, so entsteht auf demselben ein schwarzer Fleck, wie unter ähnlichen Umständen durch Chlormetalle (S. 552) und Brommetalle (S. 570).

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalls oder zu der farblosen Jodwasserstoffsäure Stärkemehl (am besten als Kleister), so entsteht keine Veränderung. Fügt man dann aber etwas Chlor- oder Bromwasser hinzu, so entsteht die blaue Farbe des Jodstärkemehls, die jedoch sogleich zerstört wird, wenn ein Uebermaafs des Chlors oder Broms hinzugesetzt wird. Man kann die kleinsten Mengen eines aufgelösten Jodmetalls auf diese Weise durch Stärkemehlkleister und Chlorwasser auffinden, muss aber dann mit dem Hinzufügen des letzteren äufserst vorsichtig sein, weil die kleinste Menge des hinzugefügten überschüssigen Chlorwassers die blaue Farbe zerstört, so dass man dann oft die vorherige Erzeugung derselben nicht bemerkt. In diesen Fällen ist es am besten sich eines mit vielem Wasser verdünnten Chlorwassers zu bedienen, und dieses sehr vorsichtig hinzuzufügen. Die durch Chlor oder Brom zerstörte blaue Farbe wird durch reducirende Mittel wiederhergestellt und durch ein Uebermaafs derselben wiederum zerstört, wie dies oben S. 577 erörtert worden ist.

Eben so wie Chlor- und Bromwasser die blaue Farbe erzeugt, wenn dieselben zu der Auflösung eines Jodmetalls oder der Jodwasserstoffsäure die Stärke enthält, gesetzt werden, so thut dies auch Salpetersäure, und diese kann in einem bedeutenden Uebermaafs hinzugefügt werden, ohne die Farbe wieder zu zerstören, wenn sie in der Kälte und in einem verdünnten Zustande angewandt wird. Selbst die concentrirte Säure kann in einem bedeutenden Uebermaafs hinzugefügt werden, ohne die blaue Farbe zu zerstören, und erst nach langem Stehen erfolgt ein allmäliges Verschwinden derselben. Wenn aber die Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure enthält, so kann sie leicht das blaue Jodstärkemehl zersetzen. Enthält daher die Auflösung des Jodmetalls eine aufserordentlich grofse Menge von Chlormetallen, so erzeugt in dieser Auflösung Salpetersäure nach einem Zusatze von Stärkemehl oft keine blaue Farbe, während Chlorwasser diese dann her-

vorbringen kann. — Das Verhalten der Salpetersäure ist für die Entdeckung von Jodmetallen wichtig, und Ungeübte können die Gegenwart derselben leichter durch Stärkemehl und Salpetersäure finden als durch Chlorwasser. Aber für äufserst kleine Mengen von aufgelöstem Jodmetall, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit einer bedeutenden Menge von einem Chlormetall ist die Anwendung des verdünnten Chlorwassers vorzuziehen; freilich aber muss dann viel Vorsicht angewandt werden. Da die in der Natur sich findenden Jodverbindungen fast nur in Begleitung von einer sehr grofsen Menge von Chlormetallen vorkommen, so wird zur Entdeckung ersterer gewöhnlich das Chlorwasser angewandt.

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalls Stärkemehl (Kleister) und Chlorwasserstoffsäure, so wird die blaue Farbe nicht erzeugt. Enthält aber diese Säure auch nur die geringste Spur von aufgelöstem freien Chlor, so erscheint eine blaue Farbe, oder auch nur eine schwach violette oder röthliche Färbung. Es kann auf keine andere Weise, als auf diese, die geringste Spur von freiem Chlor in der Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden. — Ebenso erzeugt sich durch Chlorwasserstoffsäure und Stärkemehl die blaue Verbindung, wenn das Jodmetall auch nur mit einer Spur von einem jodsauren Salze verunreinigt ist.

Sehr verdünnte Schwefelsäure erzeugt in der Auflösung eines Jodmetalls, zu welcher man Stärkemehl hinzugesetzt hat, keine blaue Färbung. Ist die Säure aber etwas concentrirt, oder die Auflösung des Jodmetalls nicht sehr verdünnt, so bildet sich blaues Jodstärkemehl.

Hat man zu der Auflösung eines Jodmetalls so viel von einer Auflösung von Quecksilberchlorid gesetzt, dass sich das entstandene rothe Quecksilberjodid in dem überschüssigen Quecksilberchlorid aufgelöst hat, und man fügt dann Stärkemehl hinzu, so kann kein blaues Jodstärkemehl durch Salpetersäure oder Chlorwasser erzeugt werden.

Hat man in einem Salzgemenge, in welchem Spuren eines Jodmetalls enthalten sein können, durch die eben beschriebene Methode keine deutlichen Anzeigen von Jod gefunden, so muss man dasselbe mit Weingeist digeriren; von der weingeistigen Auflösung, die von dem Ungelösten abgegossen wird, wird der Weingeist abgedampft, der trockene Rückstand sodann in wenig Wasser aufgelöst, und die Auflösung auf die oben angeführte Weise behandelt.

Setzt man zu den Auflösungen der Jodmetalle und der Jodwasserstoffsäure Salpetersäure von mäfsiger Stärke, so

werden sie in der Kälte nur gelblich, beim Erhitzen mit Salpetersäure färben sie sich aber braunroth; es entwickeln sich violette Dämpfe von Jodgas, und es setzt sich Jod in schwarzen Blättchen ab.

Setzt man zu der Auflösung eines Jodmetalles Chlorwasserstoffsäure, so wird dasselbe zwar in Chlormetall verwandelt, indem sich Jodwasserstoffsäure bildet, aber die Flüssigkeit bleibt im Anfange farblos. Enthält indessen das Jodmetall etwas von einem jodsauren Salze, wie dies der Fall sein kann, wenn das Jodmetall ein alkalisches ist, und durch Einwirkung von Alkali auf Jod bereitet worden war, so entsteht alsdann in der Flüssigkeit ein starker Niederschlag von Jod, das sich nach einiger Zeit absetzt.

Setzt man zu den Auflösungen der Jodmetalle, oder zu der Jodwasserstoffsäure, Chlorwasser, so werden sie sogleich braunroth; durch eine gröfsere Menge Chlorwasser wird die Auflösung wieder klar. Dasselbe ist der Fall, wenn zu der Auflösung eines Jodmetalles Chlorkalk und etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird. — Das Chlor ist ein eben so empfindliches Reagens, um die kleinsten Mengen von Jodmetall oder von Jodwasserstoffsäure in einer Auflösung oder in einem Salzgemenge aufzufinden, wie für die Entdeckung sehr kleiner Mengen von Brom. Man findet die Gegenwart sehr geringer Spuren von Jod auf dieselbe Weise durch Chlorwasser und Aether, wie es S. 570 bei der Auffindung sehr kleiner Mengen von Brom gezeigt worden ist. Es ist dabei nur zu bemerken, dass durch kleine Mengen von Jod der Aether weit dunkler braun gefärbt wird, als durch gleiche Mengen von Brom.

Setzt man zu concentrirten Auflösungen von Jodmetallen und von Jodwasserstoffsäure nicht zu sehr verdünnte Schwefelsäure, so wird die Auflösung durch freiwerdendes Jod gelb, und beim Erwärmen braunroth gefärbt. In verdünnteren Auflösungen ist dies weniger zu bemerken, und in sehr verdünnten wird kein Jod frei, und hinzugesetztes Stärkemehl erzeugt, wie schon oben angeführt wurde (S. 581), keine blaue Farbe. — Wenn Jodmetalle im festen Zustande in einer Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt werden, so entwickelt sich Jodgas, das den kälteren Theil der Glasröhre anfüllt und an seiner charakteristischen violetten Farbe leicht zu erkennen ist; zugleich bildet sich auch schweflichte Säure und selbst

Schwefelwasserstoffgas, aber keine Jodwasserstoffsäure. Auf diese Weise werden selbst solche Jodmetalle zerlegt, deren entsprechende Chlor- und Bromverbindungen sich durch concentrirte Schwefelsäure nicht zersetzen lassen, wie z. B. Quecksilberjodid. Mengt man das Jodmetall mit Mangansuperoxyd, oder mit rothem oder braunem Bleioxyd, und erhitzt es dann mit Schwefelsäure, so entwickelt sich nur Jodgas und keine schweflichte Säure. — Statt der Schwefelsäure kann man sich des zweifach-schwefelsauren Kali's bedienen, und dies auf ähnliche Weise, wie bei Erkennung der Brommetalle, anwenden (S. 572). Man erhält beim Zusammenschmelzen einen an seiner Farbe leicht erkennbaren Joddampf.

Werden Jodsilber, Jodblei und andere nicht flüchtige Jodmetalle mit kohlensaurem Alkali gemengt und geschmolzen, so werden sie wie die entsprechenden Chlormetalle zerlegt (S. 552), und es bildet sich ein alkalisches Jodmetall.

Bei der Behandlung der Jodmetalle mit neutralem oder zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird nur Jod entwickelt. Wenn ein Gemenge von einem Jodmetall mit einem Chlormetall auf dieselbe Weise behandelt wird, so erhält man kein chromsaures Chromchlorid (S. 553), sondern es entwickelt sich im Anfange Chlorgas, und später zeigt sich Joddampf, so dass sich selbst kein Chlorjod bildet. Nur wenn die Menge des Chlormetalles sehr überwiegend ist, zeigt sich chromsaures Chromchlorid.

Beim Erhitzen an der Luft werden die Verbindungen des Jods mit den Metallen der Alkalien nicht zersetzt; sie verflüchtigen sich nur etwas bei einer sehr starken Hitze, und zwar, wie die entsprechenden Chlormetalle; leichter beim Zutritte der Luft, als beim Ausschlusse derselben. Die übrigen Jodmetalle erleiden gröſstentheils beim Glühen an der Luft eine theilweise Zersetzung; gewöhnlich entwickelt sich dabei Jod in violetten Dämpfen, und es bleibt Oxyd zurück.

Vor dem Löthrohr ertheilen die Jodmetalle, wenn sie zu einer Perle von Phosphorsalz, die Kupferoxyd aufgelöst enthält, gesetzt werden, der Flamme eine schöne smaragdgrüne Farbe (Berzelius).

Wenn das Jod mit einem Metalle verbunden ist, und sich diese Verbindung in Wasser auflöst, so ist es also am besten,

das Jod darin durch Stärkemehlauflösung und Salpetersäure oder Chlorwasser zu entdecken. Auf dieselbe Weise kann man das Jod in jeder Auflösung auffinden, wenn auch mehrere andere Substanzen darin enthalten sind, doch müssen diejenigen berücksichtigt werden, welche das Erscheinen der blauen Farbe verhindern können. Ist hingegen die Verbindung, welche man auf Jod untersucht, in Wasser und in verdünnter Salpetersäure unlöslich, so ist es am besten, sie mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, oder mit zweifach schwefelsaurem Kali zu schmelzen, um die violetten Dämpfe des Jods zu erhalten. Im ersteren Falle ist es gut, der Substanz etwas Braunstein zuzusetzen, um das Entstehen der schweflichten Säure zu verhindern. Ist die Quantität des Jods zu gering, um deutlich violette Dämpfe zu entwickeln, so kann man sich von der Gegenwart desselben auf die Weise überzeugen, dass die Verbindung mit Braunstein gemengt, in eine Flasche gethan und mit Schwefelsäure übergossen wird. In dem leeren Raum der Flasche bringt man dann ein Stück Papier an, das mit Stärkemehlkleister überstrichen worden ist; am besten klemmt man es zwischen den Hals der Flasche und den Stöpsel. Nach einiger Zeit bläut sich dies Papier selbst bei sehr geringen Mengen von Jod in der Verbindung.

In Auflösungen kann die Gegenwart eines Jodmetalls auch durch die Auflösung des Palladiumoxyduls erkannt werden.

Jodsäure, $\dddot{I}$.

Die krystallisirte Jodsäure löst sich leicht in Wasser auf, in Alkohol ist sie wenig löslich, und wird von demselben nicht wesentlich zersetzt. An der trocknen Luft erleidet sie keine Veränderung. Bei erhöhter Temperatur schmilzt sie, kocht und zersetzt sich in Jod und in Sauerstoffgas, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die wässerige Auflösung der Jodsäure röthet das Lackmuspapier bleibend. Andere Pflanzenfarben werden zwar auch durch dieselbe geröthet, aber nicht bleibend, sondern später gebleicht.

Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Auflösung der Jodsäure; es bildet sich, jedoch nicht sogleich, ein starker Geruch nach Chlor und sie wird gelblich.

Jodwasserstoffsäure bringt sogleich in der Auflösung der Jodsäure einen starken Niederschlag von Jod hervor, der

sich im Uebermaafs der Jodwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit auflöst.

Schwefelwasserstoffgas zersetzt die Jodsäure ebenfalls; wird zu einer Auflösung derselben wenig Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, so fällt ein brauner Niederschlag von Jod, dann bildet sich eine braune Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, die durch ein Uebermaafs des Schwefelwasserstoffs farblos wird, während sich Schwefel ausscheidet.

Schweflichte Säure bringt ebenfalls, in geringer Menge zu Jodsäure gesetzt, eine Fällung von Jod hervor, die durch einen gröfseren Zusatz sich wieder auflöst.

Schwefelsäure, auch im concentrirten Zustande verändert die Auflösung der Jodsäure nicht.

Salpetersäure, auch im concentrirten Zustande, wirkt eben so wenig; enthält dieselbe aber salpetrichte Säure, so erfolgt eine fast vollständige Ausscheidung von Jod als ein schwarzer krystallinischer Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit ist nur schwach gelblich gefärbt.

Wird zu der Auflösung der Jodsäure Stärkemehl (Kleister) gesetzt, so erfolgt keine Veränderung. Fügt man dann aber etwas Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure, Zinnchlorür oder andere reducirende Stoffe hinzu, so bildet sich sogleich blaues Jodstärkemehl. Bei einem Zusatz einer Auflösung von arsenichter Säure erscheint die blaue Farbe erst nach einiger Zeit.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch die Auflösung der Jodsäure nicht sogleich, aber nach einiger Zeit entfärbt, es setzt sich ein gelber Niederschlag ab.

Die Jodsäure bildet mit den Basen neutrale, mit einigen derselben, z. B. mit dem Kali, auch saure Salze. Von den Verbindungen der Jodsäure mit Basen sind die meisten schwerlöslich oder unlöslich, ausgenommen die Verbindungen mit Alkalien, welche im neutralen Zustande leichter löslich sind.

In der Auflösung der jodsauren Alkalien entsteht durch Chlorbaryum sogleich ein starker Niederschlag von jodsaurer Baryterde (S. 28).

Eine Auflösung von Chlorcalcium trübt sich nicht sogleich, setzt aber in concentrirten Auflösungen nach einigen Augenblicken einen Niederschlag von jodsaurer Kalkerde ab (S. 40).

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt einen weifsen Niederschlag von jodsaurem Silberoxyd hervor,

der fast, aber nicht vollkommen, unlöslich in Wasser ist. Durch den Einfluss des Lichts wird er nicht geschwärzt. In Salpetersäure ist er unlöslich oder fast unlöslich; aber in Ammoniak auflöslich. Uebersättigt man aber die ammoniakalische Auflösung des jodsauren Silberoxyds mit Salpetersäure, so erhält man nur eine Opalisirung, oder einen sehr geringen Niederschlag. — Uebergiefst man die Fällung des jodsauren Silberoxyds mit einer Auflösung von schweflichter Säure, so verwandelt es sich in Jodsilber, das einen Stich ins Gelbliche hat, und in Ammoniak nicht löslich ist, sondern dadurch nur weifs wird (S. 578).

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sogleich einen weifsen Niederschlag von jodsaurem Quecksilberoxydul, der in Salpetersäure fast ganz unlöslich ist. Durch Ammoniak wird er schwarz. In Chlorwasserstoffsäure ist er leicht löslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd bewirkt einen weifsen Niederschlag von jodsaurem Bleioxyd, der in Wasser fast gar nicht löslich ist.

Setzt man zu der Auflösung des jodsauren Alkali's concentrirte Schwefelsäure, so entsteht keine Veränderung. Auch wenn trockenes jodsaures Alkali mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird, so wird keine Zersetzung bewirkt. Man kann selbst die Schwefelsäure mit dem trockenen Salze erhitzen, ohne die Jodsäure zu zerlegen; das Salz löst sich dabei ohne Zersetzung in der concentrirten Schwefelsäure auf. Auch Salpetersäure zersetzt die jodsauren Alkalien nicht. Enthält sie aber salpetrichte Säure, so wird Jod frei und schlägt sich nieder. Chlorwasserstoffsäure färbt die Auflösung zwar nicht sogleich, aber nach einiger Zeit gelblich, und es entwickelt sich Chlor. Durch schweflichte Säure wird aus den Auflösungen der jodsauren Alkalien, wie aus den Auflösungen der Jodsäure, sogleich Jod gefällt, das in einem Uebermaafs des Fällungsmittels auflöslich ist. Schwefelwasserstoffgas erzeugt in der Auflösung des jodsauren Kali's oder Natrons schon in der Kälte Schwefelsäure. Sie wird hierbei durch freies Jod braunroth, aber durch fernere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs farblos. Der Absatz von Schwefel, der hierbei erfolgt, rührt von der Verwandlung des frei gewordenen Jods in Jodwasserstoffsäure her. Die Auflösung röthet nach der Zersetzung das Lackmuspapier bedeutend, und enthält neben der Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure keine Jodsäure.

Viele jodsauren Salze werden durchs Erhitzen auf eine ähn-

liche Weise wie die entsprechenden chlorsauren und bromsauren Salze zersetzt. Es entweicht Sauerstoffgas und es bleibt ein Jodmetall zurück. Auf diese Weise verhalten sich die feuerbeständigen jodsauren Alkalien und jodsaures Silberoxyd. Ist das jodsaure Salz ein saures, so entweicht neben dem Sauerstoffgas Jodgas in violetten Dämpfen, während Jodmetall zurückbleibt. — Andere neutrale jodsaure Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas und Jod, und es bleibt entweder reines Oxyd zurück, wie bei den meisten Verbindungen der Jodsäure mit den eigentlichen Metalloxyden, oder eine Mengung von Oxyd und Jodmetall, wie beim jodsauren Bleioxyd und Wismuthoxyd. Beim Glühen der Verbindungen der Jodsäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde entweicht Sauerstoffgas und Jod, und es bleibt ein überbasisches überjodsaures Salz zurück.

Die jodsauren Salze, mit verbrennlichen Körpern gemengt, verpuffen beim Erhitzen, aber weit schwächer als die entsprechenden chlorsauren und bromsauren Verbindungen. Wirft man Schwefel auf schmelzendes jodsaures Alkali, so entweicht viel Jodgas. Mit Kohle und Schwefel in einem eisernen Mörser stark gerieben, verursachen die jodsauren Alkalien höchst schwache, kaum merkliche Explosionen.

Die jodsauren Salze können also in Auflösungen leicht auf die Weise erkannt werden, dass in denselben durch reducirende Substanzen, wie durch Schwefelwasserstoffwasser, schweflichte Säure u. s. w., Jod frei wird, das in den kleinsten Mengen durch Stärkemehl zu entdecken ist. In fester Gestalt erkennt man sie durch das Entweichen von Sauerstoffgas beim Glühen, während ein Jodmetall zurückbleibt, oder durch das Entweichen von Sauerstoffgas und Jod. Die jodsauren Alkalien unterscheiden sich von den bromsauren im trockenen Zustande leicht durch das verschiedene Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Ueberjodsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{I}}$.

Die Ueberjodsäure kann durch Abdampfung ihrer wässerigen Lösung in farblosen Krystallen erhalten werden, die sich an der Luft nicht verändern. Durchs Erhitzen zerfällt sie zuerst in Sauerstoffgas und in Jodsäure, und durch längeres Erhitzen

zerfällt auch diese in Sauerstoffgas und in Jod (Magnus und Ammermüller).

Die Ueberjodsäure bildet mit Basen neutrale, basische und saure Salze. Die Verbindungen derselben mit Alkalien, namentlich mit Kali sind sehr schwer löslich. Die Auflösungen des überjodsauren Kali's verhalten sich zu Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Chlorbaryum bringt nur eine Trübung hervor.

Eine Auflösung von Chlorcalcium erzeugt keine Fällung.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt, wenn die Auflösung des überjodsauren Alkali's sauer ist, einen braunen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich senkt und dann dicht und von schwarzer Farbe erscheint. Durchs Erwärmen geschieht diese Veränderung sogleich. In Salpetersäure ist er löslich. Hinterlässt das überjodsaure Alkali bei der Auflösung in Salpetersäure einen weifsen Niederschlag ungelöst, so enthielt es auch jodsaures Alkali, und jene weifse, in Salpetersäure nicht lösliche Fällung ist jodsaures Silberoxyd. — In Ammoniak ist das überjodsaure Silberoxyd, wenn es frisch gefällt worden ist, leicht löslich; aus der Auflösung wird es durch vorsichtige Sättigung derselben mit Salpetersäure wiederum mit brauner Farbe gefällt. Hat sich aber das überjodsaure Silberoxyd als dichter schwarzer Niederschlag durch längeres Stehen oder durch Erwärmen gesenkt, so ist dieser sehr schwer in Ammoniak löslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt eine gelbe Fällung. In Salpetersäure ist dieselbe löslich; die Auflösung ist aber stark opalisirend, und setzt etwas von einem weifsen Niederschlage ab.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd erzeugt eine starke weifse Fällung, die in Salpetersäure löslich ist.

Setzt man zur Auflösung des überjodsauren Alkali's Schwefelsäure, so entsteht keine Veränderung, auch wenn man die Flüssigkeiten erhitzt und kocht. Selbst wenn das trockene überjodsaure Alkali mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit erhitzt wird, so findet keine Zersetzung der Ueberjodsäure statt. Das Salz löst sich beim Erhitzen in der concentrirten Schwefelsäure auf. Auch wenn man eine rothe rauchende Salpetersäure anwendet, die viel salpetrichte Säure enthält, so erfolgt selbst durchs Erhitzen keine Ausscheidung von Jod, und hinzugesetztes Stärkemehl wird nicht blau. Selbst Chlorwasserstoff-

säure bewirkt in der Kälte keine Zersetzung der Ueberjodsäure; beim Kochen wird aber die Auflösung gelb, und es entwickelt sich Chlor. Aber auch die Auflösung der schweflichten Säure zersetzt die Ueberjodsäure nicht, auch nicht beim Kochen, und hinzugesetztes Stärkemehl wird nicht blau. Dahingegen aber bewirkt Schwefelwasserstoffwasser in der Auflösung des überjodsauren Alkali's eine Ausscheidung von Jod, und zugesetztes Stärkemehl wird dann blau.

Viele überjodsauren Salze zersetzen sich, wie die entsprechenden jodsauren Salze durchs Erhitzen in Jodmetalle und in Sauerstoffgas. Das überjodsaure Natron verliert drei Viertel des Sauerstoffs durch schwächeres Glühen, das letzte Viertel erst bei stärkerem und anhaltendem Glühen. Die basischen überjodsauren Salze hinterlassen neben dem Jodmetall noch Oxyd. Die überbasischen Verbindungen der Ueberjodsäure mit der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde geben selbst beim Glühen, wenigstens in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas, keinen Sauerstoff ab, denn die jodsauren Verbindungen dieser Basen geben beim Glühen überbasische überjodsaure Salze (S. 587).

Die überjodsauren Salze mit verbrennlichen Körpern gemengt, verpuffen beim Erhitzen. Wirft man Schwefel auf erhitztes überjodsaures Alkali, so entweicht viel Jodgas. Mit Kohle und Schwefel in einem eisernen Mörser stark gerieben, verursachen die überjodsauren Alkalien Explosionen, die zwar weit schwächer sind, als wenn chlorsaure und überchlorsaure Alkalien auf ähnliche Weise behandelt werden, aber doch bedeutend stärker, als wenn man jodsaure Alkalien anwendet.

Die überjodsauren Salze haben also viele Aehnlichkeit mit den jodsauren Salzen, namentlich hinsichtlich ihres Verhaltens bei erhöhter Temperatur. Die Ueberjodsäure ist aber von einer weit gröfseren Beständigkeit als die Jodsäure, und ist darin der Ueberchlorsäure ähnlich, die weit schwerer zersetzbar ist als die Chlorsäure. Wegen der schwereren Zersetzbarkeit der Ueberjodsäure ist deshalb in Auflösungen die Gegenwart des Jods in den überjodsauren Salzen schwerer nachzuweisen, und die Zersetzung der Säure und die Erzeugung des blauen Jodstärkemehls gelingt vorzüglich nur durch Schwefelwasserstoff.

In Auflösungen kann übrigens die Ueberjodsäure von der Jodsäure vorzüglich leicht durch salpetersaures Silberoxyd un-

terschieden werden, durch welches mit ersterer ein brauner, in Salpetersäure löslicher, mit letzterer ein weifser, in Salpetersäure nicht löslicher Niederschlag erzeugt wird.

LVII. Kiesel (Silicium), Si.

Der Kiesel ist ein dunkelbraunes stark abfärbendes Pulver, das auch durchs Streichen mit dem Polirstahl keinen metallischen Glanz annehmen kann. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität, kann nicht durch die stärkste Hitze geschmolzen werden, wohl aber verändert er sehr seine Eigenschaften durch die Einwirkung einer erhöhten Temperatur. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt ein Theil davon mit Lebhaftigkeit zu Kieselsäure, und diese schützt den unverbrannten Kiesel gegen die fernere Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Er hat dadurch seine Farbe nur wenig verändert, und ist nur etwas heller geworden. In Sauerstoffgas verbrennt er mit noch gröfserer Lebhaftigkeit, aber ebenfalls nur zum Theil. Der unverbrannte Theil des Kiesels, den man von der entstandenen Kieselsäure durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure befreien kann, ist durchs Erhitzen so verändert worden, dass er, selbst bei sehr hoher Temperatur weder in der Luft noch in Sauerstoffgas oxydirt werden kann.

Der nicht geglühte Kiesel wird von Schwefelsäure, von Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und selbst von Königswasser nicht aufgelöst oder oxydirt. Fluorwasserstoffsäure hingegen löst ihn schon in der Kälte unter Wasserstoffgasentwickelung; eben so eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat.

Der geglühte Kiesel ist in den oben genannten Säuren ebenfalls unlöslich, aber auch in Fluorwasserstoffsäure und in Kalihydratlösung. Eine Mengung von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure hingegen löst ihn unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas auf.

Mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien gemengt und erhitzt, wird der Kiesel sehr leicht bei einer Temperatur oxydirt, die noch unter der Glühhitze ist; es bildet sich kieselsaures Alkali, während sich Kohlenoxydgas entwickelt und Kohle ausgeschieden wird. Wird nur wenig kohlensaures Kali angewandt, so findet hierbei eine Lichterscheinung statt; je gröfser

aber die Menge des angewandten kohlensauren Alkali's ist, um so schwächer ist dieselbe, und um so stärkere Hitze ist zur Oxydation nöthig. Salpetersaures Alkali wirkt nicht wie kohlensaures Alkali; wird der Kiesel mit demselben gemengt, so ist zur Oxydation desselben eine Weifsglühhitze nöthig.

Leitet man Chlorgas über Kiesel und erhitzt ihn, so bildet sich flüchtiger Chlorkiesel, der bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig ist. Mit Fluor verbindet sich der Kiesel zu gasförmigem Fluorkiesel. (Berzelius.)

Kieselsäure (Kieselerde, Siliciumsäure), $\dddot{\text{Si}}$.

Die Kieselsäure bildet in ihrem reinen Zustande, wenn sie künstlich aus Verbindungen dargestellt worden ist, ein weifses nicht krystallinisches Pulver, das zwischen den Zähnen knirscht. In der Natur kommt sie krystallisirt als Quarz und Bergkrystall vor, so wie im amorphen Zustande als Feuerstein, Chalcedon, Hyalith, Opal u. s. w.

Das specifische Gewicht der Kieselsäure ist sehr verschieden. Bergkrystall, Quarz und Sandstein zeigen das specif. Gewicht von 2,647 bis 2,661; die Kieselsäure, welche man auf künstlichem Wege aus ihren Verbindungen abgeschieden hat, zeigt eine Dichtigkeit von 2,19 bis 2,23, dagegen die der opalartigen Mineralien im fein gepulverten Zustande nach dem Glühen von 2,22 bis 1,34 wechselt. Viele Modificationen der Kieselsäure schwimmen daher auf concentrirter Schwefelsäure. Durch ein lange anhaltendes Glühen erhält die leichtere Kieselsäure ein höheres specif. Gewicht. (Gr. Schaffgotsch.)

Mit dieser so sehr verschiedenen Dichtigkeit der Kieselsäure steht das verschiedene Verhalten im Zusammenhange, welches sie gegen Reagentien zeigt.

Alle Modificationen der Kieselsäure sind im reinen Zustande unauflöslich in Wasser. Bisweilen aber scheidet sich die Kieselsäure aus manchen ihrer Verbindungen in einem so durchsichtigen oder durchscheinenden Zustande aus, dass diese Ausscheidung schwer bemerkt werden kann, und manche Chemiker bewogen worden sind, unter gewissen Umständen eine Auflöslichkeit der Kieselsäure in Wasser anzunehmen.

Alle Modificationen der Kieselsäure sind ferner in ihrem reinen Zustande in den Sauerstoffsäuren unauflöslich, auch selbst bei erhöhter Temperatur. Sogar reine Borsäure und

Phosphorsäure können selbst beim Schmelzen fein zertheilte Kieselsäure nicht auflösen.

Auch die Wasserstoffsäuren lösen die Kieselsäure nicht auf, ausgenommen die Fluorwasserstoffsäure. Diese löst aber die Kieselsäure vollständig auf. Je concentrirter die Säure ist, desto leichter und schneller geschieht die Auflösung; und daher ist die rauchende Säure ein weit besseres Auflösungsmittel, als die sehr verdünnte nicht rauchende Säure. Aber nicht alle Modificationen der Kieselsäure werden von der Fluorwasserstoffsäure mit derselben Leichtigkeit aufgelöst. Am leichtesten und schnellsten löst sich diejenige Kieselsäure in der Fluorwasserstoffsäure auf, die aus dem Fluorkieselgas durch Zersetzung derselben mit Wasser dargestellt worden ist. Auch wenn dieselbe geglüht worden ist, geschieht die Auflösung leicht. Schwerer löst sich sehr fein gepulverter Chalcedon und Feuerstein auf, am schwersten aber gepulverter Quarz und Bergkrystall, von dem oft ein Theil der Auflösung widersteht, wenn er minder fein gepulvert, oder die Säure nicht hinlänglich concentrirt ist. Ist beides aber nicht der Fall, so ist auch beim Quarz und Bergkrystall die Auflösung eine vollständige. Die Auflösung geschieht unter Erwärmung, die um so stärker ist, je schneller sie geschieht, und je concentrirter die Säure war. Bei der langsamen Auflösung des Quarzes ist oft keine Erwärmung zu bemerken. Weil Quarz und Bergkrystall in ganzen Stücken so wenig durch Fluorwasserstoffsäure angegriffen werden, so kann man auf gröfseren Flächen dieser Mineralien, wenn man sie mit einem Ueberzuge von Wachs bedeckt hat, in welchem Schriftzüge gemacht worden sind, durch die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure nicht auf ähnliche Weise eine Aetzung hervorbringen, wie auf Glas (S. 540). Eine Platte von Agat, Chalcedon oder von Opal wird durch die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure stark geätzt. Oft aber enthält eine solche Platte Stellen von Quarz, die man dann daran erkennen kann, dass sie der Aetzung widerstehen.

Die Auflösung der Kieselsäure in wässeriger Fluorwasserstoffsäure geschieht am besten in Platingefäfsen. Die Auflösung verflüchtigt sich durchs Erhitzen unter einem dicken Rauche vollständig, wenn die Kieselsäure rein war. Bleibt ein gröfserer oder geringerer feuerbeständiger Rückstand, so ist die angewandte Kieselsäure nicht rein gewesen, und die kleinsten Mengen von fremden Substanzen in der Kieselsäure können auf

keine andere Weise besser entdeckt werden, als durch Auflösung derselben in Fluorwasserstoffsäure, und Abdampfung der Auflösung.

In alkalischen Auflösungen ist die Kieselsäure löslich, aber die verschiedenen Modificationen derselben verhalten sich gegen die alkalischen Auflösungsmittel verschieden. In einer Auflösung von Kalihydrat löst sich die durch Wasser aus dem Fluorkieselgas ausgeschiedene Kieselsäure in der Kälte zwar nur in sehr geringer Menge, aber durchs Kochen leicht und in großer Menge auf, selbst wenn sie geglüht worden war. Auch die aus kieselsauren Verbindungen ausgeschiedene Kieselsäure löst sich durchs Kochen in Auflösungen von Kalihydrat, und zwar leichter im ungeglühten als im geglühten Zustande. In geringerer Quantität löst sich fein gepulverter Chalcedon und Feuerstein in kochender Kalilauge auf, und in sehr geringer Menge gepulverter Quarz. — Es kommt aber bei der Auflösung in Kalilösung sehr darauf an, ob die Kieselsäure rein ist. Die fein zerriebene Kieselsäure des Chalcedons, des Feuersteins und selbst des Opals kann oft der Auflösung widerstehen, wenn sie mit sehr geringen Mengen von Basen, namentlich mit Thonerde und Kalkerde, verbunden ist.

Die Auflösungen der Kieselsäure in Kalihydratauflösung gelatiniren nie beim Erkalten, auch wenn sie sehr concentrirt sind, und sehr viel Kieselsäure enthalten; sie bilden im concentrirten Zustand einen Syrup, und können durchs Abdampfen nicht zu einer trockenen Masse gebracht werden.

Durchs Schmelzen mit Kalihydrat lösen sich alle Modificationen der Kieselsäure in demselben auf, jedoch wiederum am leichtesten die aus dem Fluorkieselgas durch Zersetzung mit Wasser dargestellte Kieselsäure, langsamer die aus Verbindungen abgeschiedene, und weit langsamer und schwieriger der gepulverte Quarz. Die geschmolzene Masse zerfliefst leicht an der Luft, und ähnelt dann in allen Beziehungen der durchs Kochen einer Kalilösung mit Kieselsäure erhaltenen sehr concentrirten Auflösung.

Ganz ähnlich verhält sich gegen die verschiedenen Modificationen der Kieselsäure das Natronhydrat sowohl beim Kochen der Auflösung, als auch beim Schmelzen mit demselben. Es glückt indessen, eine Verbindung der Kieselsäure mit dem Natron ($\dot{N}a^3 \dddot{S}i^2$) krystallisirt darzustellen, während das kieselsaure Kali mit Sicherheit noch nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden ist.

Eine Auflösung von **kohlensaurem Kali** löst in der Kälte zwar fast gar nicht, wohl aber beim Kochen die Modification der Kieselsäure, welche aus dem Fluorkieselgas durch Zersetzung mit Wasser erhalten worden ist, ziemlich leicht auf, auch wenn dieselbe geglüht worden war. Langsamer und schwieriger wird davon die Kieselsäure aufgelöst, die aus kieselsauren Verbindungen ausgeschieden ist, besonders wenn sie geglüht worden war. Ist dieselbe aber nicht ganz rein, so löst sie sich auch durch langes Kochen nicht vollständig in einem sehr großsen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali auf. Das ungelöst Zurückbleibende besteht oft aus Kieselsäure, die nur mit sehr geringen Mengen, gewöhnlich nur mit wenigen Procenten, von Thonerde, Kalkerde oder anderen Basen verbunden ist, durch deren Gegenwart aber die Kieselsäure die Eigenschaft verliert, sich beim Kochen in einem Uebermaafs von kohlensaurem Alkali aufzulösen. — Gepulverter Quarz löst sich durchs Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali fast gar nicht auf.

Bei der Auflösung der Kieselsäure in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali bemerkt man kein sichtliches Brausen. Ist bei der Auflösung ein sehr bedeutendes Uebermaafs von kohlensaurem Alkali angewandt worden, so bleibt die Auflösung zwar nach dem vollständigen Erkalten flüssig, es scheidet sich aber die Kieselsäure fast ganz als undurchsichtige Flocken aus, so dass fast nur Spuren davon in der Auflösung bleiben. Die Auflösung lässt sich daher nur gut filtriren, wenn sie kochend oder sehr heifs ist. Enthält die Auflösung aber viel Kieselsäure, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer Gallerte, die sich aber wesentlich von solchen Gallerten, welche die Kieselsäure bildet, wenn sie sich aus sauren Auflösungen absondert, dadurch unterscheidet, dass sie nicht durchsichtig, sondern opalisirend ist. Wird diese mit kaltem Wasser verdünnt, so löst dieses nur kohlensaures Natron und Spuren von Kieselsäure auf.

Schmelzt man Kieselsäure mit kohlensaurem Kali, so verbinden sich alle Modificationen der Säure mit dem Alkali unter Austreibung von Kohlensäure; die geschmolzene Masse zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliefst. Die Auflösung enthält aber immer auch kohlensaures Alkali, und gelatinirt selbst im concentrirtesten Zustande nicht.

Kohlensaures Natron verhält sich in der Auflösung und beim Schmelzen gegen alle Modificationen der Kieselsäure wie kohlensaures Kali.

Eine sehr concentrirte Auflösung von borsaurem Natron (Borax) löst durch langes Kochen eine sehr geringe Menge von fein zertheilter Kieselsäure (aus dem Fluorkiesel dargestellt) auf. Durch Verdünnung und beim Erkalten scheidet sich diese geringe Menge wieder aus.

Alle einfachen Verbindungen der Kieselsäure mit den beiden feuerbeständigen Alkalien sind in Wasser auflöslich, auch selbst wenn sie möglichst viel Kieselsäure enthalten, wie das sogenannte Wasserglas. Alle bläuen stark das Lackmuspapier, sowohl die Auflösung des Wasserglases, als auch die Auflösung des krystallisirten kieselsauren Natrons und jede Auflösung der Kieselsäure in Kali und Natron, sie mag auf nassem Wege oder durchs Schmelzen bereitet worden sein.

Werden die Auflösungen der kieselsauren Alkalien durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich aus ihnen die Kieselsäure in Gestalt dicker gelatinöser Flocken aus, die durch hinzugefügtes Wasser sich nicht auflösen; die ganze Menge der Kieselsäure wird aber nicht gefällt, sondern ein Theil bleibt aufgelöst, weil die kieselsauren Alkalien in Säuren gewöhnlich auflöslich sind. Durch längeres Stehen erstarrt diese Auflösung zu einer Gallerte. — War hingegen die Auflösung des kieselsauren Alkali's verdünnt, so wird durch Uebersättigung mit einer Säure keine Ausscheidung von Kieselsäure bewirkt; gewöhnlich aber erstarrt durch langes Stehen das Ganze zu einer zitternden durchsichtigen Gallerte. Verdünnt man diese mit Wasser, so bleibt fast alle Kieselsäure in Gestalt von Flocken ungelöst. Die Auflösung des kieselsauren Alkali's muss sehr verdünnt gewesen sein, wenn nach Uebersättigung mit einer Säure diese Erscheinung nicht eintritt, aber auch in diesem Falle scheidet sich nach längerem Stehen, freilich oft erst nach Wochen und Monaten, die Kieselsäure fast gänzlich ab. — Concentrirt man aber eine sauer gemachte klare Auflösung durch Abdampfen, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Setzt man indessen das Abdampfen bis zur völligen Trockniss fort, so hat die ausgeschiedene Kieselsäure ihren gallertartigen Zustand verloren und nimmt denselben auch nicht durch irgend eine Behandlung mit Wasser oder mit Säuren wieder an. Sie ist pulverförmig geworden, und hinzugefügtes Wasser löst das alkalische Salz auf, hinterlässt aber die Kieselsäure vollständig ungelöst.

Auch schwache Säuren scheiden aus den alkalischen Auflö-

sungen die Kieselsäure aus, namentlich die vegetabilischen Säuren. Sie bilden bei einer angemessenen Concentration nach einiger Zeit eine durchsichtige Gallerte.

Selbst die Kohlensäure scheidet die Kieselsäure aus ihren Auflösungen fast ganz vollständig aus, und kann auch die Bildung einer Gallerte bewirken. Dieselbe entsteht schon, wenn die Auflösung des kieselsauren Alkali's sehr lange der Luft ausgesetzt wird, indem die Kohlensäure derselben die Ausscheidung der Kieselsäure veranlasst. Auch das feste krystallisirte kieselsaure Natron wird durch die Kohlensäure der Luft nach und nach zersetzt, indem sich kohlensaures Alkali bildet, und Kieselsäure abgesondert wird.

Die Verbindungen der Kieselsäure mit den Erden und Metalloxyden sind im Wasser nicht löslich, doch werden sie im frisch gefällten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure und andere Säuren vollständig aufgelöst; die saure Auflösung ist klar, gerinnt aber gewöhnlich, wenn sie nicht zu verdünnt oder gekocht worden ist, bei längerem Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte, was nur dann nicht der Fall ist, wenn die Auflösung zu verdünnt war. Doch selbst auch dann findet, aber erst nach sehr langer Zeit, die Ausscheidung der Kieselsäure statt. Durchs Abdampfen der sauren Auflösung bis zur Trockniss verliert die ausgeschiedene Kieselsäure ihre gallertartige Beschaffenheit und wird pulverförmig; durch Wasser kann das Salz, welches die mit der Kieselsäure verbunden gewesene Base mit der zur Zersetzung angewandten Säure bildet, fortgenommen werden, wenn es darin auflöslich ist, und die Kieselsäure bleibt zurück; sie ist in Säuren dann vollständig unlöslich.

Werden aber die frisch gefällten kieselsauren Salze nach dem Auswaschen, selbst ohne Anwendung von Wärme, über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet, so lösen sie sich in Chlorwasserstoffsäure nicht mehr vollständig, sondern mit Hinterlassung von Kieselsäure auf. Dies ist in einem noch höheren Grade der Fall, wenn das kieselsaure Salz bei erhöhter Temperatur getrocknet oder geglüht worden ist.

Auflösungen von Chlornatrium und Chlorkalium bringen in der Auflösung des kieselsauren Alkali's keine Fällung hervor, wohl aber Chlorammonium einen starken Niederschlag. Der Niederschlag enthält kein Ammoniak. In Chlorwasserstoffsäure ist derselbe löslich; die Auflösung ist aber etwas trübe.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt darin eine

dicke Fällung hervor, die im Wasser nicht vollkommen unlöslich ist. In Chlorwasserstoffsäure ist sie vollständig löslich; die klare Auflösung gerinnt aber bei längerem Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte. — Erhitzt man diese, so wird sie flüssig; ist aber das Ganze stark erhitzt oder gekocht worden, so gerinnt die Auflösung nach dem Erkalten und nach langem Stehen nicht so leicht. — Die kieselsaure Kalkerde ist auch in einer Auflösung von Chlorammonium löslich; nach einiger Zeit trübt sich aber die klare Auflösung von selbst. Uebersättigt man daher eine Auflösung der kieselsauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak, so erhält man nur einen geringen Niederschlag.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt ebenfalls einen dicken Niederschlag, der in Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich ist. Die Auflösung gerinnt durch langes Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte; wird diese aber gekocht, so wird sie flüssig und gerinnt nach dem Erkalten nicht so leicht.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia giebt ebenfalls eine starke Fällung. Sie ist in Chlorwasserstoffsäure vollkommen auflöslich; die Auflösung hat dieselben Eigenschaften, wie die frisch gefällte kieselsaure Kalkerde und Baryterde; indem sie nach längerer Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte gerinnt, aber nicht wenn sie gekocht worden ist. — Die chlorwasserstoffsaure Auflösung giebt zwar durch Uebersättigung mit Ammoniak eine Fällung, die aber in Chlorammonium auflöslich ist; in dieser Auflösung wird durch phosphorsaures Natron phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Eine Auflösung von Alaun bringt eine starke Fällung hervor, die aber in einer grofsen Menge der Alaunauflösung sich auflöst. In Chlorammonium ist der Niederschlag nicht auflöslich.

Eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt in einer concentrirten Auflösung des kieselsauren Natrons einen gelben Niederschlag. In Wasser ist derselbe vollständig auflöslich; es gehört indessen eine aufserordentlich grofse Menge von Wasser zur vollständigen Auflösung; erhöhte Temperatur befördert dieselbe. Das kieselsaure Silberoxyd löst sich leicht in Ammoniak und in Salpetersäure. Letztere Auflösung gelatinirt beim Stehen. — Setzt man indessen zu einer mit sehr vielem Wasser verdünnten Auflösung von kieselsaurem Natron salpetersaures Silberoxyd, so scheidet sich eine Fällung von braunerer Farbe aus, die aber sehr lange

suspendirt bleibt und sich nicht filtriren lässt. In Ammoniak und in Salpetersäure ist sie löslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt einen tief schwarzbraunen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure auflöslich ist; die Auflösung erstarrt durchs Stehen zu einer durchsichtigen Gallerte.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt eine gelbe Fällung, die in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Die Auflösung giebt beim Stehen ebenfalls eine durchsichtige Gallerte. — Fügt man aber zu der Auflösung des Quecksilberchlorids Chlorammonium, so erhält man durch kieselsaures Alkali einen starken weifsen Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak unlöslich, aber in Chlorwasserstoffsäure auflöslich.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt eine voluminöse blaue Fällung, die in Ammoniak vollkommen auflöslich ist; die Auflösung ist tief dunkelblau, wie die anderer Kupferoxydsalze und lässt mit der Zeit einen bläulichen Niederschlag von kieselsaurem Kupferoxyd fallen. Auch in Chlorwasserstoffsäure ist die Fällung vollkommen löslich. Ist sie aber, selbst ohne Anwendung von Wärme, an der Luft getrocknet worden, so erfolgt die Auflösung mit Hinterlassung eines Theils von Kieselsäure, und nach dem Glühen der Verbindung wird von der Säure nur das Kupferoxyd mit Hinterlassung der Kieselsäure aufgelöst.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd erzeugt einen dicken weifsen Niederschlag, der in Ammoniak auflöslich ist. Durchs Kochen entsteht in der Auflösung eine dicke Fällung, die aber durch mehr hinzugefügtes Ammoniak sich auflöst. — In Chlorwasserstoffsäure ist das kieselsaure Zinkoxyd leicht auflöslich; die Auflösung gelatinirt beim Stehen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd giebt eine blaue Fällung, die sich fast vollständig in Ammoniak, aber nur mit Hülfe von Chlorammonium auflöst. In Chlorwasserstoffsäure ist sie leicht löslich; die Auflösung ist roth und gelatinirt beim Stehen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd bringt einen apfelgrünen Niederschlag hervor. Er ist in Ammoniak fast ganz löslich; die Auflösung ist blau. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist grün und gelatinirt beim Stehen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul erzeugt einen weifsen Niederschlag, der bei Berührung mit

der Luft braun wird. In Chlorwasserstoffsäure ist er leicht löslich; die Auflösung ist bräunlich gefärbt, wenn sich durch den Einfluss der Luft Manganoxyd gebildet hatte; durchs Kochen wird sie sogleich entfärbt. Die kalten und die erhitzten sauren Auflösungen erstarren beim Stehen zu einer ganz farblosen Gallerte. — Wird zu wenig schwefelsaurem Manganoxydul eine sehr grofse Menge von kieselsaurem Alkali gesetzt, so entsteht sogleich eine schwarze Fällung, die sehr lange suspendirt bleibt.

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd giebt einen dicken weifsen Niederschlag, der sich in Salpetersäure vollständig auflöst; die Auflösung gelatinirt beim Stehen.

Auch eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd erzeugt eine dicke weifse, in Salpetersäure lösliche Fällung, deren Auflösung beim Stehen gelatinirt.

Die mannigfaltigen kieselsauren Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, und welche gröfstentheils aus Doppelsalzen von Kieselsäure mit Kalkerde, mit Magnesia, mit Eisenoxydul, mit Thonerde und mit Alkalien, so wie mit einigen anderen Basen bestehen, und die alle im Wasser unlöslich sind, verhalten sich gegen Reagentien, namentlich gegen Säuren, verschieden. Sie werden entweder durch Säuren, namentlich durch Chlorwasserstoffsäure, zersetzt, oder sie widerstehen der Einwirkung selbst oft der stärksten Säuren.

Aber auch die durch Säuren zersetzbaren Silicate verhalten sich gegen dieselben sehr verschieden.

Einige, aber nur sehr wenige, kieselsaure Verbindungen lösen sich im gepulverten Zustande (wie die künstlich dargestellten Silicate im feuchten Zustande) vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit in Säuren auf. Es muss aber dazu die Säure verdünnt angewandt werden, denn namentlich bei Behandlung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelatiniren diese Silicate, was aber nicht der Fall ist, wenn die Säure mit Wasser versetzt worden war. Alle Säuren äufsern auf diese Mineralien dieselbe auflösende Wirkung, und zwar nicht nur mineralische Säuren, sondern auch Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure. Nur wenn die angewandte Säure eine unauflösliche oder schwerlösliche Verbindung mit einer im Minerale enthaltenen Base bildet, so kann keine vollkommene Auflösung stattfinden, wie z. B. bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure, wenn in der Verbindung Kalkerde vorhanden ist. — Die Auflösungen können vollständig von fremden nicht aufgelösten Verun-

reinigungen des Minerals filtrirt werden, und gelatiniren erst, wenn man sie durch Abdampfen concentrirt hat oder auch nach sehr langem Stehen.

Zu diesen Mineralien gehören nur Sodalit, Cancrinit, Nosean, Haüyn und Lasurstein.

Die meisten der durch Säuren zersetzbaren Silicate erstarren, wenn man sie im fein gepulverten Zustande mit Säuren, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure übergiefst, nach kurzer Zeit, während viel Wärme dabei frei wird, zu einer dicken gelatinösen Masse. Wendet man eine sehr verdünnte Säure an, so scheidet sich nach einiger Zeit der gröfste Theil der Kieselsäure oder fast die ganze Menge derselben in Gestalt unlöslicher flockiger Klümpchen aus, während die Basen der Silicate in der Säure vollständig aufgelöst bleiben.

Zu diesen kieselsauren Verbindungen gehören besonders diejenigen, welche man im Allgemeinen Zeolithe nennt, von denen jedoch einige wenige gegen Säuren sich auf eine andere Weise verhalten. Besonders die Silicate, welche Krystallwasser enthalten, gelatiniren mit Säuren, doch nicht alle, und wiederum geben mehrere ganz wasserfreie kieselsaure Verbindungen mit Säuren eine Gallerte.

Die wichtigsten von diesen Mineralien sind Apophyllit, Natrolith, Scolezit, Mesolith, Mesol, Analcim, Laumonit, Kalibarmoton, Leucit, Elaeolith, Brewsterit, Cronstedtit, Ilvait, Gehlenit, Wernerit, Tafelspath, Nephelin, Mellinit, Chabasit, Pectolith, Okenit, Davyn, Gadolinit, Allophan, Helvin, Datholith, Botryolith, Eudialith, Orthit, Kieselzinkerz, Kieselwismutherz, Sideroschisolith, Hisingerit, Dioptas, Meerschaum.

Die meisten von diesen kieselsauren Verbindungen, namentlich die, welche Krystallwasser enthalten, verlieren die Eigenschaft, durch Säuren leicht zersetzt zu werden, und damit zu gelatiniren, wenn sie vorher stark geglüht worden sind. Sie werden dann im fein gepulverten Zustande entweder durch Säuren gar nicht oder unvollständig zersetzt, oder sie hinterlassen bei längerer Behandlung mit starken Säuren die Kieselsäure als feines Pulver.

Einige kieselsaure Verbindungen werden im fein gepulverten Zustande durch Säuren so zersetzt, dass sie keine Gallerte bilden, sondern dass sich die Kieselsäure als feines Pulver abscheidet, wie es bei der Zersetzung mehrerer Zeolithe — nachdem dieselben geglüht worden sind — durch Säuren der Fall ist.

Im Ganzen werden diese Mineralien sehr schwer und oft sehr unvollkommen zersetzt und erfordern eine längere Digestion mit der concentrirten Säure. Es gehören hierzu das Kupfergrün, der Stilbit, Epistilbit, Desmin, Anorthit, Titanit (Sphen), Pyrosmalith, Alanit, Cerin und Cerit.

Diejenigen Silicate, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, müssen im fein zerriebenen Zustande durch Glühen mit dem Dreifachen ihres Gewichts an kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron, oder besser mit einem Gemenge beider kohlensauren Alkalien nach gleichen Atomverhältnissen, zersetzt werden. Dies geschieht unter Entwickelung von Kohlensäure. Man mengt das Pulver des Minerals mit dem kohlensauren Alkali, und glüht es damit. Wendet man kleine Quantitäten an, so kann das Schmelzen in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; in diesem Falle ist es aber zweckmäfsig, ein Gemenge beider kohlensaurer Alkalien von gleichen Atomgewichten anzuwenden, weil dasselbe leichter schmilzt, als jedes der kohlensauren Alkalien allein. Bei gröfseren Mengen des zu zersetzenden Minerals wendet man einen gröfseren Platintiegel und Kohlenfeuer an. Enthält die Verbindung viel Kieselsäure, so ist das Ganze nach dem starken Glühen geschmolzen; enthält sie aber weniger, und ist die Menge der Basen bedeutend, so ist die Masse nach dem Glühen nur zusammengesintert. Behandelt man sie aber mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so lösen sich die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, in der Säure auf, während der gröfste Theil der Kieselsäure sich als gelatinöse Kieselsäure ausscheidet. Wendet man nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure an, so bildet die geglühte Masse nach dem Pulvern eine Gallerte. Hat man die geglühte Masse aber zuerst mit sehr vielem Wasser behandelt, und setzt dann Chlorwasserstoffsäure hinzu, so kann man oft eine klare Auflösung erhalten. Die geglühte Masse verhält sich also in jeder Hinsicht wie ein durch Säuren leicht zersetzbares Silicat, nur gemengt mit überschüssigem kohlensauren Alkali. Concentrirt man daher die saure Auflösung durchs Abdampfen, so erhält man nach dem Erkalten eine Gallerte. Die ganze Menge der Kieselsäure scheidet man erst aber auf die Weise ab, dass man das Ganze bis zur Trockniss abdampft. Behandelt man dann die trockene Masse mit Wasser, so bleibt die ganze Menge der Kieselsäure ungelöst zurück, während sich die mit derselben verbunden gewesenen Basen

als Chlormetalle im Wasser auflösen. Zersetzen sich die Auflösungen derselben durchs Abdampfen, wie dies bei den chlorwasserstoffsauren Auflösungen der Magnesia, der Thonerde und des Eisenoxyds der Fall ist, so muss die abgedampfte Masse zuerst mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann erst nach einiger Zeit mit Wasser behandelt werden.

Zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten gehören Feldspath, Albit, Petalit, Spodumen, Oligoclas, Labrador, Barytharmaton, Olivin, Prehnit, Mangankiesel, Kali-Glimmer, Magnesia-Glimmer, Lepidolith, Talk, Chlorit, Pinit, Achmit, Hornblende, Anthophyllit, Augit, Diallag, Schillerstein, Epidot, Vesuvian, Granat, Dichroit, Smaragd, Euklas, Phenakit, Turmalin, Axinit, Topas, Chondrodit, Picrosmin, Karpholit, Speckstein, Serpentin, Bimstein, Obsidian, Pechstein, Perlstein, Zircon, Cyanit, Staurolith, Andalusit und Sillimanit.

Eine strenge Gränze zwischen den in der Natur vorkommenden Silicaten hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren findet aber nicht statt. Viele der zuletzt genannten Mineralien lassen sich im fein gepulverten Zustande durch Digestion mit concentrirten Säuren oft theilweise, und durch sehr lange Digestion oft fast ganz zersetzen. Wendet man zur Zersetzung concentrirte Schwefelsäure und erhöhte Temperatur an, so widerstehen nur wenige Silicate im feingepulverten Zustande einer theilweisen oder gänzlichen Zersetzung. Aber immer scheidet sich bei schwerer durch Säuren zersetzbaren kieselsauren Verbindungen die Kieselsäure als feines Pulver und nicht im gallertartigen Zustande ab.

Es wäre daher zweckmäfsiger, alle in der Natur vorkommende Silicate hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren in zwei grofse Gruppen zu bringen. Zu der einen gehören die, aus denen Säuren die Kieselsäure im gelatinösen Zustande, zu der anderen die, aus welchen sie dieselbe im pulverförmigen Zustande ausscheiden.

Einige wenige von den zuletzt genannten Mineralien, namentlich Cyanit, Staurolith, Andalusit und Sillimanit, welche viel Thonerde gegen Kieselsäure enthalten, lassen sich auch durch kohlensaures Alkali, wenigstens durch einmaliges Glühen mit demselben, schwer vollständig zersetzen; die erhaltene Kieselsäure muss noch einmal mit kohlensaurem Alkali geglüht werden, wenn sie ganz rein erhalten werden soll.

Einige kieselsaure Verbindungen, welche im fein gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure nicht, oder wenigstens nicht vollkommen zersetzt werden können und in diesem Falle keine Gallerte bilden, erlangen die Eigenschaft, durch diese Säure eine vollständige Zersetzung zu erleiden, und eine Gallerte zu bilden, wenn sie stark geglüht, am besten und sichersten wenn sie so stark geglüht werden, dass sie schmelzen, und wenn man sie dann fein pulvert. Es sind dies besonders Granat, Vesuvian, Epidot und Axinit.

Auch gegen Fluorwasserstoffsäure verhalten sich die in der Natur vorkommenden Silicate im fein gepulverten Zustande verschieden. Wendet man eine concentrirte, also eine rauchende Säure an, so ist die Einwirkung oft sehr heftig; es entsteht dabei eine bedeutende Wärme, ein grofser Theil der Kieselsäure verflüchtigt sich als Fluorkieselgas, und es bleiben die Basen als Fluormetalle und Kieselfluormetalle zurück. Setzt man darauf noch concentrirte Schwefelsäure hinzu, und erhitzt bis die überschüssige Schwefelsäure sich fast ganz verflüchtigt hat, so erhält man nur schwefelsaure Salze, und alle Kieselsäure ist als Fluorkieselgas verflüchtigt worden. — Es sind besonders solche kieselsauren Verbindungen, welche sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzen, die auch durch Fluorwasserstoffsäure auf diese Weise leicht und vollkommen zerlegt werden können. Aber auch mehrere von den Silicaten, welche durch längere Digestion mit Chlorwasserstoffsäure schwer oder nur theilweise zersetzt werden, und bei denen die Kieselsäure sich als Pulver abscheidet, werden durch concentrirte Fluorwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung und vollkommen zerlegt.

Dahingegen werden andere Silicate auch im sehr fein gepulverten Zustande schwerer zerlegt, wie z. B. Feldspath und die Mineralien, welche demselben ähnlich sind. Die Wärmeentwickelung bei der Behandlung derselben mit Fluorwasserstoffsäure ist entweder gering, oder gar nicht zu bemerken. Hat man das Ganze mit Schwefelsäure auf die oben beschriebene Art behandelt, und man löst die entstandenen schwefelsauren Salze in Wasser auf, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, der bisweilen aus unzersetztem Mineral bestehen kann, das minder fein gerieben war, als der zersetzte Theil; häufiger aber besteht er aus den Bestandtheilen der Verbindung, aber in einem anderen Verhältniss als zuvor, und enthält gewöhnlich mehr Kieselsäure, als das ursprüngliche Mineral. Durch erneute Behand-

lung mit sehr concentrirter Fluorwasserstoffsäure kann aber endlich dieser Theil auch völlig zersetzt werden.

Diejenigen Silicate, welche selbst durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali nur unvollständig zersetzt werden, werden auch am schwierigsten und oft sehr unvollständig durch Fluorwasserstoffsäure zersetzt.

Die in der Natur vorkommenden Silicate enthalten keine grofse Mannigfaltigkeit an Basen, diese aber unter sich und mit der Kieselsäure in sehr vielen Verhältnissen verbunden. Der Gang bei der qualitativen Untersuchung dieser Verbindungen ist daher nicht wesentlich von dem verschieden, den man bei den quantitativen Analysen derselben befolgt. Dieser wird aber im zweiten Theile dieses Werkes umständlich beschrieben werden.

Vor dem Löthrohr verhält sich die Kieselsäure so, dass sie leicht in ihren Verbindungen erkannt werden kann. Sie ist, auch dem heifsesten Punkte der Flamme ausgesetzt, unschmelzbar und unveränderlich. Vom Borax wird sie im gepulverten Zustande sehr langsam zu einem klaren Glase aufgelöst, welches durchs Flattern nicht unklar wird. Durch Phosphorsalz wird sie nicht aufgelöst. Mit Soda giebt sie auf Kohle unter starkem Brausen ein vollkommen klares durchsichtiges Glas; es ist dazu aber nothwendig, dass die Menge der Soda nicht zu grofs gegen die der Kieselsäure sei. Es giebt nur wenige Substanzen, welche vor dem Löthrohr mit Soda zu einer Perle zusammenschmelzen; aber die Kieselsäure allein bildet nach dem Schmelzen ein klares durchsichtiges farbloses Glas, wodurch sie sich besonders charakterisirt.

Die Kieselsäure in den Silicaten lässt sich vor dem Löthrohr besonders durch die Behandlung mit Phosphorsalz erkennen. Die Basen in dem Silicate werden beim Schmelzen im Phosphorsalz aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst bleibt. Man kann die kieselsaure Verbindung als Pulver oder als ein kleines Stückchen mit der Phosphorsalzperle schmelzen. Ist das Silicat sehr schwer durch Säuren zersetzbar, so wendet man sein Pulver, im anderen Fall wendet man ein Stückchen davon an. Beim längeren Schmelzen mit einem Ueberschuss von Phosphorsalz schwimmt die unaufgelöste halbdurchsichtige Kieselsäure in der Perle. Man kann sie besser bemerken, so lange das Glas noch heifs ist, als nach dem Erkalten, besonders wenn die Basen von der Art sind, dass sie nach ihrer Auflösung im Phosphorsalz ein nach dem Erkalten opalisirendes Glas geben, oder

ein Glas, das durch Flattern unklar geblasen werden kann. Wenn eine zu untersuchende Substanz nur eine Spur von Kieselsäure enthält, so wird sie oft ganz vom Phosphorsalz aufgelöst, wie z. B. kieselhaltiges Roheisen.

Gegen Soda verhalten sich die Silicate verschieden. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass je mehr Kieselsäure in einem Silicate enthalten ist, es um so mehr mit Soda ein klares Glas giebt, das auch beim Erkalten klar bleiben kann. Dies ist z. B. beim Feldspath und bei den ihm ähnlichen Mineralien der Fall. Das Glas, welches durch Soda und Kieselsäure gebildet wird, hat nämlich die Eigenschaft, eine gewisse Menge der Basen aufzulösen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren. Wenn aber die Menge derselben bedeutender ist, so wird zwar das Silicat von der Soda unter Brausen zersetzt; das Ganze kann aber nicht zum klaren Glase geschmolzen werden, weil die Menge des entstandenen kieselsauren Natrons nicht hinreichend ist, die abgeschiedenen Basen aufzulösen. — Silicate, die für sich schmelzbar sind, aber deren Basen für sich nicht geschmolzen werden können, geben mit wenig Soda ein klares Glas, das aber von mehr Soda unklar, und von einer noch gröfseren Menge unschmelzbar wird, weil sich dann die ganze Menge der für sich unschmelzbaren Basen abscheidet. (Berzelius.) Die Silicate, welche Kalkerde und Magnesia enthalten, schmelzen mit Soda weniger leicht zu einer Kugel, als die, in denen diese Basen fehlen.

Die Kieselsäure unterscheidet sich also von anderen Substanzen dadurch, dass sie in allen Säuren, aufser in Fluorwasserstoffsäure, unauflöslich ist. Am sichersten kann man sie vor dem Löthrohre durch ihr Verhalten gegen Soda, und in ihren Verbindungen durch das gegen Phosphorsalz erkennen.

Kieselfluorwasserstoffsäure, $3HFl + 2SiFl^3$.

Der Fluorkiesel, $SiFl^3$, ist im reinen Zustande ein farbloses Gas, welches einen sauren erstickenden Geruch hat und bei Berührung mit der Luft raucht. Durch starken Druck und Kälte kann es zu einer dünnflüssigen farblosen Flüssigkeit condensirt werden. Durch höhere Temperatur wird es nicht verändert. Es greift das Glas nicht an; wenn es aber feucht ist, so wird das Glas mit einem Ueberzuge von Kieselsäure bedeckt, der

fest haftet. Von trockenen Oxyden wird er nicht absorbirt, wohl aber von trockenen Fluormetallen.

Der Fluorkiesel löst sich in grofser Menge in Wasser auf, doch erleidet dabei ein Theil desselben eine Zersetzung; es setzt sich Kieselsäure in einem gallertartigen Zustande ab, während eine Verbindung von Fluorkiesel mit Fluorwasserstoff (Kieselfluorwasserstoffsäure) aufgelöst wird. Hat man nur wenig Wasser angewandt, so wird das Ganze durch die ausgeschiedene Kieselsäure zu einer halbdurchsichtigen Gallerte.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure hat einen rein sauren Geschmack. Sie bedarf, um verflüchtigt zu werden, einer höheren Temperatur als Wasser. Beim Abdampfen zersetzt sich die Säure; es entweicht dabei zuerst der Fluorkiesel, und es bleibt Fluorwasserstoffsäure zurück, die sich erst später verflüchtigt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure greift zwar das Glas nicht sehr bemerkbar an, doch wenn sie in gläsernen Gefäfsen abgedampft wird, so werden diese von der zuletzt frei werdenden Fluorwasserstoffsäure angegriffen. Wenn ein Tropfen der Kieselfluorwasserstoffsäure auf Glas abgedampft wird, so entsteht ein Fleck auf dem Glase, der durch Wasser nicht fortgewaschen werden kann.

Obgleich die verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure das Glas der Gefäfse, in denen sie aufbewahrt wird, nicht sehr bemerkbar angreift, so löst sie doch, wenn sie längere Zeit in ihnen aufbewahrt wird, eine ziemlich bedeutende Menge von Basen aus dem Glase auf. Sie enthält dann namentlich etwas Alkali mit Kalkerde, auch Eisenoxyd, wenn dasselbe im Glase enthalten war. In den meisten Fällen ist aber dennoch eine solche Kieselfluorwasserstoffsäure als Reagens zu gebrauchen.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den Basen zu Fluordoppelverbindungen (Kieselfluormetallen). Sie bestehen aus dem unzersetzten Fluorkiesel und dem Fluormetall, das durch Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf die Base entstanden ist. Um sie zu erhalten, muss ein Ueberschuss der Kieselfluorwasserstoffsäure zur Base gesetzt werden, weil sonst durch letztere der Fluorkiesel zersetzt werden könnte.

Eine Auflösung von Kalisalzen bringt in der Kieselfluorwasserstoffsäure einen merkwürdigen gelatinösen Niederschlag hervor, der so durchscheinend ist, dass er anfangs fast gar nicht bemerkt, und nur nach längerer Zeit, nachdem er sich mehr abgesondert hat, daran erkannt werden kann, dass er etwas mit

Farben spielt, wodurch er besonders von der über ihm schwimmenden Flüssigkeit zu unterscheiden ist (S. 5). Auflösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali, so wie von Chlorkalium, geben mit der Kieselfluorwasserstoffsäure diesen Niederschlag, in welcher Menge man sie auch zu derselben hinzufügen mag. Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali hingegen geben diese Fällung nur, wenn sie in so geringer Menge zur Kieselfluorwasserstoffsäure hinzugefügt werden, dass die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt. Setzt man beide Kalilösungen im Uebermaafs zur Kieselfluorwasserstoffsäure, so erhält man einen trüben Niederschlag, der beim Kochen bedeutender wird. Der Niederschlag besteht aus Kieselsäure, die beim Erhitzen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali aus dem Fluorkiesel der Fluorwasserstoffsäure abgeschieden worden ist. In einem grofsen Uebermaafs von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali löst sich beim längeren Erhitzen die gefällte Kieselsäure auf (S. 593 und S. 594); im letzteren Falle wird beim Erkalten dieselbe gröfstentheils wieder ausgeschieden. — Verdünnte Säuren lösen den Niederschlag des Kieselfluorkaliums nicht auf. Durchs Zusetzen auch von verdünntem Alkohol verliert der Niederschlag von seiner durchscheinenden Beschaffenheit und auch das Farbenspiel verschwindet.

Auflösungen von Natronsalzen verhalten sich gegen Kieselfluorwasserstoffsäure ähnlich wie die Kalisalze. Der Niederschlag ist aber nicht so durchscheinend, sondern mehr milchweifs und etwas schwerer; daher senkt er sich bald, auch zeigt er nicht das Farbenspiel des Kieselfluorkaliums. Die Auflösungen von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron so wie von Chlornatrium geben die Fällung in allen Fällen, auch wenn sie im Uebermaafs hinzugefügt werden; Auflösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron hingegen nur wenn die Kieselfluorwasserstoffsäure im Uebermaafs vorhanden ist. Werden sie aber im Ueberschuss hinzugefügt, so wirken sie wie Kalihydrat und kohlensaures Kali.

Ammoniak erzeugt in der Kieselfluorwasserstoffsäure keine Fällung, wenn letztere sehr vorwaltend ist. Ist hingegen das Ammoniak vorwaltend, so erhält man einen starken Niederschlag von ausgeschiedener Kieselsäure (S. 22). Durch einen sehr grofsen Ueberschuss von Ammoniak kann man durchs Erhitzen eine trübe Auflösung erhalten. Kohlensaures Ammoniak giebt ebenfalls keine Fällung, wenn die Kieselfluorwasserstoffsäure vor-

waltend ist. Auflösungen von Chlorammonium und anderen ammoniakalischen Salzen erzeugen unter keinen Umständen Fällungen in Kieselfluorwasserstoffsäure.

Auflösungen von Baryterdesalzen erzeugen, in welchem Verhältnisse sie auch mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt werden, einen krystallinischen Niederschlag von Kieselfluorbaryum, der in verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure unauflöslich ist (S. 26). In verdünnten Auflösungen erscheint derselbe nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, schneller aber durchs Erhitzen der Flüssigkeit.

Kalkerde-, Strontianerde- und Bleioxydsalze erzeugen in der Kieselfluorwasserstoffsäure keine Fällung. Eben so wenig die Auflösungen der Salze der meisten anderen Basen.

Die Kieselfluormetalle werden im Allgemeinen durch einen Ueberschuss von Base, welchen man zur Kieselfluorwasserstoffsäure hinzufügt, zersetzt, indem derselbe den Fluorkiesel zersetzt. Nach Berzelius scheiden die Alkalien aber nur aus den Auflösungen von alkalischen Kieselfluormetallen reine Kieselsäure ab, und bilden dann reine alkalische Fluormetalle. Diese Zersetzung findet indessen besonders erst beim Kochen statt. Wenn man aber einen bedeutenden Ueberschuss der Alkalien, namentlich der Hydrate derselben, hinzufügt, so kann beim Erhitzen die gefällte Kieselsäure wieder aufgelöst werden; die kohlensauren Alkalien entwickeln hierbei Kohlensäure, und die aufgelöste Kieselsäure scheidet sich gröfstentheils beim Erkalten wieder ab. — Aus den Kieselfluormetallen, welche die Metalle der alkalischen Erden enthalten, scheiden die Alkalien Kieselsäure ab, gemengt mit dem Fluormetall der alkalischen Erde, welches durch die Alkalien nicht zersetzt wird, während das entstandene Fluormetall des alkalischen Metalls aufgelöst bleibt. — Aus den Kieselfluormetallen, deren Metalle die Oxyde die eigentlichen Erden und die eigentlichen Metalloxyde bilden, scheiden die Alkalien Kieselsäure in Verbindung mit der Erde oder dem Metalloxyde ab, während die ganze Menge des Fluors des Kieselfluormetalls mit dem Metalle des Alkali's ein alkalisches Fluormetall bildet. Ist das abgeschiedene Metalloxyd in Ammoniak auflöslich, so wird dessenungeachtet durch Ammoniak die Kieselsäure nicht allein, sondern in Verbindung mit einer bestimmten Menge des Oxyds gefällt.

Werden die Kieselfluormetalle mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird der gröfste Theil derselben

schnell zersetzt; es entwickelt sich Fluorkiesel in Gasform, und gewöhnlich erst beim Erhitzen entweicht der gröfste Theil des Fluorwasserstoffgases. Geschehen diese Zersetzungen in Glasgefäfsen, so werden diese stark angegriffen. Wenn man eine Flüssigkeit auf die Gegenwart eines Kieselfluormetalls prüfen will, so braucht man nur, nachdem man zu derselben etwas Schwefelsäure oder selbst auch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, einen oder einige Tropfen davon auf Glas zu verdampfen, die Stelle, auf der dies geschehen, dann mit Wasser abzuspülen, worauf ein nicht weg zu waschender Fleck zurückbleibt.

Wendet man bei der Zersetzung des Kieselfluormetalls mit Schwefelsäure Platingefäfse an, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, gerade wie bei der Zersetzung der einfachen Fluormetalle (S. 540). Bei den alkalischen Kieselfluormetallen geschieht die Aetzung gewöhnlich schon in der Kälte, ohne dass man nöthig hat das Platingefäfs etwas zu erwärmen.

Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure treiben aus den Kieselfluormetallen die Kieselfluorwasserstoffsäure nur theilweise aus; eben so werden auch umgekehrt diese Säuren nur unvollkommen durch die Kieselfluorwasserstoffsäure aus den salpetersauren Salzen und den Chlormetallen ausgeschieden. Wenn aber die Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen mit den Metallen dieser Salze bildet, so geschieht auf nassem Wege die Abscheidung vollkommen oder beinahe vollkommen. So wird z. B. durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus den Auflösungen der Baryterdesalze die Baryterde vollständig und aus den Auflösungen der Kalisalze das Kali fast vollständig als Kieselfluormetall gefällt.

Die Auflösungen der Kieselfluormetalle röthen fast alle das blaue Lackmuspapier. Selbst das fast unlösliche Kieselfluorkalium, auf befeuchtetes blaues Lackmuspapier gelegt, röthet dasselbe stark.

Durchs Glühen werden alle Kieselfluormetalle zersetzt; sie verwandeln sich dadurch in Fluormetalle, während Fluorkiesel gasförmig entweicht. Die Zersetzung geschieht in Destillationsgefäfsen beim Ausschluss der Luft vollständig; doch gehört oft eine lange anhaltende Hitze dazu, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. In offenen Gefäfsen fängt die Zersetzung früher an; das beim Glühen Zurückbleibende enthält dann aber gewöhnlich Kieselsäure, weil der Fluorkiesel wäh-

rend seiner Verflüchtigung durch die Feuchtigkeit der Luft, so wie auch oft durch das Krystallisationswasser, wenn dasselbe in dem Kieselfluormetall enthalten war, zersetzt wird und Kieselsäure absetzt. Die Zersetzung des Fluorkiesels kann auch durch das Wasser bewirkt werden, welches durch das Verbrennen des Spiritus entsteht, wenn das Glühen in einem offenen Platintiegel durch eine Spiritusflamme geschieht. Glüht man das Kieselfluormetall in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe, so belegt sich der Dekel auswendig und selbst auch inwendig mit einem Beschlag von Kieselsäure. — Die Kieselsäure, welche sich ausschied, ehe sich der Fluorkiesel von dem Fluormetall durch Verflüchtigung getrennt hatte, löst sich beim Schmelzen in dem Fluormetall auf. Löst man letzteres im Wasser auf, so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück. Will man aber das Fluormetall ganz rein von jeder Spur von Kieselsäure haben, so muss man die filtrirte Auflösung desselben in der Platinschale abdampfen, das Abgedampfte noch einmal im bedeckten Platintiegel schmelzen, und wiederum auflösen, wobei von Neuem etwas Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. — Wenn Kieselfluormetalle, welche Krystallisationswasser enthalten, in Glasgefäfsen bis zu einer so hohen Temperatur erhitzt werden, dass der Fluorkiesel anfängt sich zu verflüchtigen, so erhält man ein weifses Sublimat von Kieselfluorwasserstoffsäure. Betrachtet man dieses Sublimat mit dem Mikroskop, so erkennt man, dass es aus klaren Tropfen besteht, welche von einer Stelle zur anderen durch die Hitze getrieben werden können, aber Kieselsäure hinterlassen, wenn atmosphärische Luft hinzutreten kann.

Vor dem Löthrohr verhalten sich die Kieselfluormetalle wie Fluorverbindungen. Wegen der leichten Flüchtigkeit des Fluorkiesels geben sie mit Phosphorsalz und selbst mit Soda die Reactionen der Kieselsäure nicht. Erhitzt man sie für sich auf Kohle, so beschlägt die Kohle in der Nähe der Probe mit einem Anflug von Kieselsäure.

Durch die Aetzung des Glases bei Behandlung der Kieselfluormetalle mit Schwefelsäure kann also in denselben die Gegenwart der Fluormetalle gefunden werden; die Gegenwart des Fluorkiesels findet man entweder durchs Erhitzen derselben, oder durch Behandlung mit Alkalien, durch welche in den meisten Fällen Kieselsäure ausgeschieden wird.

LVII. B o r, B.

Das Bor ist ein dunkelbräunliches Pulver, das einen Stich ins Grünliche hat und stark schmutzend ist. Es ist im Wasser etwas auflöslich, die Auflösung ist gelb, mit einem Stich ins Grüne. Wird sie zur Trockniss abgedampft, so hinterlässt sie das Bor als einen durchscheinenden gelblich grünen Ueberzug, der beim vollkommenen Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt, und zu einem gröblichen, dem ungelösten Bor vollkommen ähnlichen Pulver zerfällt. Wird die Auflösung des Bors mit Chlorammonium versetzt, so trübt sie sich, und das Bor wird ausgefällt.

Durchs Erhitzen beim Ausschluss der Luft bis zum Weifsglühen, schrumpft das Bor zusammen, schmilzt aber nicht und verflüchtigt sich nicht. Es wird dadurch so dicht, dass es in concentrirter Schwefelsäure untersinkt, was es im ungeglühten Zustande nicht thut. Die Farbe des Bors wird durchs Glühen dunkler.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt das Bor und glimmt lebhaft mit röthlicher Farbe. In Sauerstoffgas verbrennt es mit intensiver Hitze; aber weder durchs Verbrennen in der Luft noch in Sauerstoffgas oxydirt sich das Bor vollständig zu Borsäure, weil die durchs Verbrennen entstandene Borsäure schmilzt, und den nicht oxydirten Theil des Bors gegen die Einwirkung des Sauerstoffs schützt.

Durch Salpetersäure und Königswasser wird das Bor beim Erhitzen sehr leicht zu Borsäure oxydirt. Wird es mit Kalihydrat geschmolzen, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers des Kali's unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Borsäure. Beim Schmelzen mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien oxydirt sich das Bor auf Kosten der Kohlensäure und es wird Kohle ausgeschieden. Wenn es mit salpetersaurem Kali gemengt ist, so verpufft es beim Erhitzen mit Heftigkeit.

In Schwefelgas bis zum Weifsglühen erhitzt, verbindet sich das Bor zu Schwefelbor. Durch Chlorgas wird das Bor in gasförmiges Chlorbor verwandelt. (Berzelius.)

Borsäure, $B + 3O$.

Die Borsäure bildet im reinen Zustande ein farbloses durchsichtiges und sprödes Glas, das in der Rothglühhitze schmilzt, fast feuerbeständig ist, und wohl vollkommen feuerbeständig sein würde, wenn das Schmelzen in ganz trockener wasserfreier Luft geschehen könnte. Befeuchtet man die geschmolzene Borsäure mit einer höchst geringen Menge Wasser, und schmelzt sie von Neuem, so befördert man die Verflüchtigung der Borsäure ungemein. Bringt man aber auf die Oberfläche der geschmolzenen Borsäure ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak, so verflüchtigt sich beim nachherigen Schmelzen im bedeckten Tiegel nichts oder fast nichts von derselben. Während des Schmelzens ist die Borsäure nicht dünnflüssig, sondern etwas schwerflüssig und teigig, wenigstens wenn die Hitze nicht sehr stark ist. Nach dem Schmelzen in Platingefäfsen löst sich die Borsäure etwas schwer in Wasser, aber unter Wärmeentwickelung auf; wird sie in heifsem Wasser aufgelöst, so scheiden sich bei dem Erkalten perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende, schuppige Krystalle vom Hydrat der Borsäure aus, die in Wasser, besonders in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Auflösung färbt zwar das blaue Lackmuspapier schwach roth, aber merkwürdiger Weise das gelbe Curcumapapier braun wie eine alkalische Auflösung, doch findet die Bräunung des Curcumapapiers erst statt, wenn das feuchte Papier trocken wird.

Wird die wässerige Auflösung der Borsäure abgedampft, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen viel Borsäure, selbst wenn das Abdampfen bei sehr gelinder Wärme geschieht. Man kann die Verflüchtigung der Borsäure in ihrer Auflösung auch nicht gut verhindern, wenn man während des Abdampfens von Zeit zu Zeit einen Ueberschuss von Ammoniak hinzufügt. Ein Ueberschuss einer stärkeren feuerbeständigen Base aber verhindert die Verflüchtigung der Borsäure beim Abdampfen. Es muss jedoch die hinzugefügte Base auflöslich sein, denn selbst eine grofse Menge von hinzugesetztem Bleioxyd kann die theilweise Verflüchtigung der Säure beim Abdampfen nicht verhindern.

Auch in Alkohol ist die Borsäure löslich. Die alkoholische Auflösung verhält sich gegen Lackmus- und Curcumapapier, wie die wässerige. Dampft man die alkoholische Lösung der Bor-

säure ab, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Alkohols mehr Borsäure als mit den Dämpfen des Wassers beim Abdampfen der wässerigen Lösung. Befeuchtet man geschmolzene Borsäure mit einer höchst geringen Menge von Alkohol, und schmelzt sie von Neuem, so verflüchtigt sich beim nachherigen Schmelzen mehr Borsäure, als wenn sie mit Wasser befeuchtet worden wäre.

Die alkoholische Lösung der Borsäure brennt, wenn sie angezündet wird, mit einer schönen grünen Flamme. Diese Eigenschaft der Borsäure ist besonders charakteristisch für dieselbe, und man benutzt sie vorzugsweise, um die Gegenwart der Borsäure zu erkennen, da diese sonst so wenig hervorstechende Reactionen mit Reagentien giebt, durch welche sie leicht und sicher erkannt werden könnte. Die grüne Färbung der Flamme von der alkoholischen Lösung der Borsäure ist besonders deutlich zu erkennen, wenn sie umgerührt wird, oder wenn der Alkohol beinahe abgebrannt ist. Wenn nur kleine Mengen von Borsäure in vielem Alkohol aufgelöst sind, so brennt die Lösung zuerst mit der dem Alkohol eigenthümlichen Farbe, und nur gegen das Ende färben sich die Spitzen der Flammen grün. Sicherer noch erkennt man die grüne Farbe der Flamme, wenn man in die Lösung etwas Baumwolle legt und dieselbe mit einem Glasstabe stark bewegt und umrührt. Es glückt auf diese Weise, die Gegenwart von sehr kleinen Mengen von Borsäure aufzufinden.

Ist aber die Borsäure mit einer starken Base verbunden, so kann sie dem Alkohol nicht die Eigenschaft ertheilen, mit einer grünen Flamme zu brennen. In diesen Fällen muss man zu dem borsauren Salze concentrirte Schwefelsäure setzen und dann das Ganze mit Alkohol übergiefsen, worauf dieser angezündet mit grüner Flamme brennt. Die Farbe der Flamme ist in diesem Falle aber gewöhnlich nicht so schön grün, wie die der reinen Borsäure in Alkohol, weil das entstandene schwefelsaure Salz oft ebenfalls einen Einfluss auf die Farbe der Flamme ausübt. — Selbst der gewöhnliche Borax, obgleich man von ihm annehmen kann, dass er noch nicht vollkommen mit Borsäure gesättigt und daher ein saures Salz ist, ertheilt dem Alkohol, mit welchem er übergossen wird, nur dann erst die Eigenschaft mit grüner Flamme zu brennen, wenn concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist. Die grüne Farbe der Flamme erscheint besonders erst dann, wenn der Ueberschuss der Schwefelsäure an-

fängt als concentrirte Säure einzuwirken. — Uebersättigt man eine concentrirte wässerige Auflösung von Borsäure mit Ammoniak, und fügt dann Alkohol hinzu, so brennt dieser anfangs nicht mit grüner Farbe, wohl aber später, da mit den Dämpfen das Ammoniak sich meistentheils verflüchtigt.

Es verhindern aber nicht nur starke Basen, sondern auch selbst mehrere Säuren, die grüne Färbung der Flamme einer alkoholischen Lösung der Borsäure. Phosphorsäure, Oxalsäure, selbst Salpetersäure, Citronensäure, besonders aber Weinsteinsäure, wenn dieselben in nicht ganz unbedeutenden Mengen zu einer alkoholischen Auflösung der Borsäure gesetzt werden, können die grüne Färbung der Flamme, wenn auch nicht ganz vollkommen verhindern, doch oft fast unmerklich machen. Die Färbung tritt aber in diesen Fällen unzweideutig hervor, wenn concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wird.

Da die grüne Färbung der Flamme von der alkoholischen Lösung der Borsäure das wichtigste Erkennungsmittel dieser Säure ist, so muss hier bemerkt werden, dass auch Kupferoxydsalze, wenn sie mit Alkohol übergossen werden, oder wenn zu ihrer concentrirten wässerigen Lösung Alkohol hinzugefügt wird, der Flamme derselben eine grüne Farbe mittheilen. Es ist dies besonders bei solchen Kupferoxydsalzen der Fall, welche in Alkohol auflöslich sind, wie z. B. Kupferchlorid. — Auch wenn ein alkalisches Chlormetall mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure übergossen, dann Alkohol hinzugefügt, und dieser angezündet wird, so kann derselbe durch den sich bildenden Chlorwasserstoffäther mit einer grünen Flamme brennen, die indessen doch deutlich blaugrün ist, und weit weniger Aehnlichkeit mit der der alkoholischen Lösung der Borsäure hat, als die, welche durch Kupferoxydsalze erzeugt wird.

In Fluorwasserstoffsäure löst sich die Borsäure, auch die geschmolzene, leicht und unter Wärmeentwickelung auf. Wird die Auflösung in einem Platingefäfs abgedampft, so verflüchtigt sie sich, wenn sie rein war, mit einem starken Rauche gänzlich. War sie mit feuerbeständigen Basen verbunden, so bleiben diese als Fluormetalle zurück. Auf diese Weise kann man am besten die Borsäure prüfen, ob sie ganz rein, oder mit feuerbeständigen Substanzen verunreinigt war.

Von den Salzen der Borsäure sind die, welche ein Alkali zur Base haben, in Wasser auflöslich. Die Verbindungen der Borsäure mit Metalloxyden sind, wenn auch in Wasser nicht un-

löslich, doch meistentheils sehr schwer löslich. Ganz vollkommen unlöslich sind vielleicht nur sehr wenige borsaure Verbindungen.

Die auflöslichen borsauren Salze der Alkalien bläuen in ihren Auflösungen das Lackmuspapier, selbst wenn sie nicht neutral sind, sondern einen Ueberschuss an Säure haben, wie man dies bei dem gewöhnlichen Borax annehmen kann. Die Auflösung desselben kann selbst Ammoniak aus den Lösungen ammoniakalischer Salze austreiben. Die neutralen borsauren Alkalien, welche man erhält, wenn man zweifach-borsaures Natron und Kali mit einem Atom kohlensauren Alkali's glüht oder schmelzt, ziehen in ihrer Auflösung und selbst auch im trockenen krystallisirten Zustande Kohlensäure aus der Luft an, und bilden dann nach längerer Zeit wieder zweifach-borsaure Alkalien, gemengt mit kohlensaurem Alkali.

Werden die concentrirten wässerigen heifsen Auflösungen der borsauren Alkalien mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so scheidet sich beim Erkalten die schwerlösliche Borsäure in Gestalt von Schuppen aus.

Das zweifach-borsaure Natron, welches gewöhnlich Borax genannt wird, zeigt in seiner Auflösung oft ein etwas anderes Verhalten, als das neutrale borsaure Alkali.

Eine Auflösung von Chlorbaryum giebt mit der Boraxauflösung einen weifsen Niederschlag, der aber schon in vielem hinzugesetzten Wasser vollständig aufgelöst wird. Leichter noch ist er auflöslich in überschüssigem Chlorbaryum oder in Chlorammonium. — Die Auflösung von neutralem borsauren Natron hat fast dieselbe Wirkung.

Eine Auflösung von Chlorcalcium zeigt sowohl gegen eine Auflösung von Borax als auch vom neutralen borsauren Natron ein ähnliches Verhalten.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia erzeugt in Boraxauflösung keinen Niederschlag. Wird indessen die Auflösung gekocht, so entsteht ein Niederschlag, der aber beim Erkalten verschwindet. In einer Auflösung von neutralem borsauren Natron entsteht durch schwefelsaure Magnesia ein Niederschlag, derselbe ist aber in einem Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia löslich. In dieser Auflösung erzeugt sich durchs Kochen eine Fällung, welche beim Erkalten fast ganz verschwindet.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul bringt in einer Boraxauflösung einen starken Niederschlag

hervor, der in einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul wenig oder fast gar nicht löslich ist. In einer Auflösung von Chlorammonium hingegen ist er leicht auflöslich. Eben so verhält sich derselbe gegen eine Auflösung des neutralen borsauren Natrons.

In einer Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd entsteht durch Boraxauflösung eine Fällung, die leicht in einem Ueberschuss des schwefelsauren Zinkoxyds auflöslich ist. Auch in der Auflösung des neutralen borsauren Natrons erzeugt sich dadurch ein Niederschlag; derselbe ist aber in einem Ueberschuss von schwefelsaurem Zinkoxyd sehr wenig löslich oder fast unlöslich.

Auflösungen von schwefelsaurem Kobalt- und Nickeloxyd geben in der Auflösung des Borax röthliche und grünliche Fällungen, die im Ueberschuss der metallischen Auflösungen auflöslich sind. Gegen Auflösungen von neutralem borsauren Natron verhalten sie sich eben so, doch sind die Niederschläge in einem Ueberschuss der metallischen Auflösungen weniger leichtlöslich.

Eine Alaunauflösung giebt in Auflösungen von Borax und von neutralem borsauren Natron Fällungen, die in einem Ueberschuss der Alaunauflösung auflöslich sind; die durch neutrales borsaures Natron erzeugte Fällung ist indessen in der Alaunauflösung weit schwerer löslich, als die durch Borax herorgebrachte. Fügt man Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak hinzu, so wird, besonders im letzteren Falle, ein starker Niederschlag erzeugt.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes erzeugt in den Auflösungen von Borax und von neutralem borsauren Natron einen gelblichen Niederschlag. Derselbe wird durchs Kochen braun und von der Farbe des reinen Eisenoxyds. Die durch Borax entstandene Fällung ist in überschüssiger Eisenoxydauflösung leicht auflöslich; die durch neutrales borsaures Natron hingegen erzeugte darin weit schwerer löslich. — Setzt man zu einer Auflösung von Borax einen sehr bedeutenden Ueberschuss von Eisenoxydlösung, und darauf Ammoniak, so enthält das gefällte Eisenoxyd den gröfsten Theil der Borsäure.

Setzt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer concentrirten Auflösung von Borax, so entsteht ein weifser Niederschlag von neutralem borsauren Silberoxyd. Derselbe ist in vielem hinzugefügten Wasser vollständig auflöslich. — Wird hingegen eine concentrirte Auflösung von Borax mit sehr vielem Wasser verdünnt — mit ungefähr so

vielem als nothwendig ist, um das borsaure Silberoxyd, welches durch die Boraxauflösung gefällt würde, vollständig aufzulösen, also mit 30- bis 40facher Menge des ursprünglichen Volumens — so entsteht durch hinzugefügte salpetersaure Silberoxydauflösung ein brauner Niederschlag, der lange suspendirt bleibt, und durch noch mehr hinzugefügtes Wasser nicht aufgelöst wird. Der Niederschlag enthält keine Borsäure, und besteht aus reinem Silberoxyd. Da das reine Silberoxyd in reinem Wasser nicht ganz unlöslich ist (S. 169), so ist es möglich, kleine Mengen von dieser Fällung durchs Kochen mit sehr vielem Wasser endlich ganz aufzulösen. Ist die Silberoxydauflösung jedoch sehr stark verdünnt, so erfolgt durch sie in der verdünnten Boraxauflösung keine Fällung; erst durchs Abdampfen scheidet sich Silberoxyd von schwarzbrauner Farbe aus. Beide Fällungen, sowohl die in concentrirten als auch die, welche in verdünnten Boraxauflösungen durch Silberoxydauflösungen entstehen, sind in Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure leicht löslich. — Durchs Verdünnen mit vielem Wasser wirkt also eine Boraxauflösung wie eine verdünnte Auflösung von Natronhydrat, und die Borsäure scheint dann in der verdünnten Auflösung nicht mehr mit Natron verbunden zu sein; sie ist durch die grofse Menge des Wassers, das hier gleichsam als Säure auftritt, aus ihrer Verbindung mit dem Alkali ausgeschieden worden. — Es ist bei diesen Versuchen gleichgültig, ob die Boraxauflösung zur Silberoxydauflösung gesetzt wird, oder ob man umgekehrt verfahrt. Concentrirte und verdünnte Auflösungen von borsaurem Kali, das dem Borax entsprechend zusammengesetzt ist, verhalten sich zur Silberoxydauflösung eben so wie Borax. Borsaures Ammoniak hingegen bringt nur, wenn es in einer concentrirten Auflösung angewandt wird, mit Silberoxydauflösung einen weifsen Niederschlag von borsaurem Silberoxyd hervor, der in vielem Wasser auflöslich ist; eine sehr verdünnte Auflösung von borsaurem Ammoniak hingegen erzeugt in Silberoxydauflösung keine Fällung. — Die Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd verhält sich gegen Boraxauflösung wie die von salpetersaurem Silberoxyd.

Fügt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer concentrirten Auflösung von neutralem borsauren Silberoxyd, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich leicht senkt und abscheidet. Derselbe ist in vielem Wasser auflöslich bis auf einen braunen Rückstand, der aber nur Silberoxyd zu sein scheint, und sich durchs Kochen mit

sehr vielem Wasser endlich in demselben auflöst; die Auflösung hat dann eine braune Farbe. — Die Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd verhält sich gegen eine sehr verdünnte Auflösung von neutralem borsauren Natron, wie gegen eine sehr verdünnte Auflösung von Borax.

Eine Auflösung von neutralem salpetersauren Quecksilberoxydul verhält sich gegen Boraxauflösungen ähnlich, wie eine salpetersaure Silberoxydauflösung. Wird dieselbe zu einer concentrirten Boraxauflösung gesetzt, so erhält man einen gelbbraunen Niederschlag von borsaurem Quecksilberoxydul, der in vielem Wasser ganz auflöslich ist. Fügt man aber die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung zu einer sehr verdünnten Boraxauflösung, so entsteht eine schwarzgraue Fällung, die lange suspendirt bleibt. Ist die salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung basisch, so löst sich der Niederschlag, der damit in einer concentrirten Boraxauflösung entsteht, und welcher deutlich eine Mengung einer Fällung von gelbbrauner, und einer von mehr schwarzgrauer Farbe ist, nicht vollständig in vielem Wasser auf, sondern hinterlässt einen geringen schwarzen Rückstand ungelöst. — Wird eine neutrale salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung zu einer concentrirten Auflösung von neutralem borsauren Natron gesetzt, so entsteht eine gelbbraune Fällung, die in vielem Wasser mit Hinterlassung eines sehr geringen schwarzen Rückstandes auflöslich ist. Gegen eine sehr verdünnte Auflösung von neutralem borsauren Natron wirkt jene Quecksilberoxydulauflösung wie gegen eine sehr verdünnte Boraxauflösung.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bringt sowohl in der Auflösung des Borax, als auch in der des neutralen borsauren Natrons, einen rothbraunen Niederschlag hervor, der in einem Uebermaafs des Fällungsmittels nicht auflöslich ist, und dadurch auch seine Farbe nicht verändert. Er besteht aus einer Verbindung von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd. Enthält die Quecksilberchloridauflösung Chlorammonium, so entsteht in derselben durch Auflösungen von Borax und von neutralem borsauren Natron ein weifser Niederschlag. Diese Auflösungen verhalten sich gegen Quecksilberchlorid also vollkommen auf gleiche Weise wie kohlensaures Alkali (Seite 180).

Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd erzeugt in der Boraxauflösung einen weifsen Niederschlag. Derselbe ist in einem Ueberschuss der Boraxauflösung ganz unauflöslich, aber

vollkommen auflöslich in einem Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd, besonders beim Erhitzen. — In einer Auflösung von neutralem borsauren Natron erhält man durch salpetersaures Bleioxyd eine Fällung, die lange nicht so auflöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels ist, und eine sehr bedeutende Menge davon und Erhitzung erfordert.

Werden borsaure Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, erhitzt, so blähen sie sich, während sie das Wasser verlieren, aufserordentlich stark auf. Neutrales borsaures Natron bläht sich bei weitem mehr auf, als der gewöhnliche Borax. Nach dem Verluste des Wassers schmelzen sie beim ferneren Erhitzen, fliefsen ruhig und erstarren beim Erkalten zu einem Glase. Das neutrale borsaure Natron schmilzt sehr schwer, wie denn überhaupt die neutralen Salze der Borsäure sehr schwer schmelzbar sind; je mehr die borsauren Salze aber Borsäure enthalten, um so schmelzbarer sind sie. Auch wenn die wasserhaltigen borsauren Salze schwerlöslich oder unlöslich sind, so verlieren sie beim Erhitzen das Wasser unter Aufblähen.

Vor dem Löthrohre findet man die Borsäure in den borsauren Salzen, indem man sie im gepulverten Zustande mit 3 bis 4 Theilen von einem Flusse mengt, der aus einem Theil gepulverten Flussspath und 4½ Theilen zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengesetzt ist. Die Mengung wird mit etwas Wasser zu einem Teige angerührt, und dieser in das Oehr eines Platindrahtes gestrichen. Man schmelzt ihn dann innerhalb der blauen Flamme zusammen. Während des Schmelzens der Masse färbt sich die äufsere Flamme rund herum durch sich verflüchtigendes Fluorbor gelblichgrün. Die grüne Färbung verschwindet, sobald das Fluorbor sich gänzlich verflüchtigt hat, und kommt nicht wieder; sie muss daher im Schmelzungsaugenblick beobachtet werden. Wenn die zu untersuchende Substanz nur wenig Borsäure enthält, so muss man gut Acht geben, weil die grüne Färbung der äufseren Flamme dann nur wenige Augenblicke dauert (Turner). Hierbei ist zu bemerken, dass phosphorsaure Salze mit Schwefelsäure befeuchtet (S. 534) und Kupferverbindungen (S. 162) die äufsere Flamme des Löthrohrs auch grün färben können.

Die sicherste Erkennung der Borsäure ist also die grüne Färbung, welche der Flamme des Alkohols durch freie Borsäure und durch die durch Schwefelsäure zersetzten borsauren Salze mitgetheilt wird.

Borfluorwasserstoffsäure, $HFl + 3BFl^3$.

Das Fluorbor, BFl^3, ist im reinen Zustande ein farbloses Gas, das bei Berührung mit der Luft einen starken Rauch bildet, und von einem sauren erstickenden Geruche ist. Durch starken Druck und Kälte kann es zu einer farblosen dünnflüssigen Flüssigkeit condensirt werden. Es greift das Glas nicht an.

Das Fluorbor löst sich in sehr grofser Menge in Wasser auf. In der concentrirtesten Auflösung hat das Fluorbor keine andere Zersetzung erlitten, als dass sich fluorwasserstoffsaure Borsäure (Fluorborsäure) $\dddot{B} + 3HFl$, gebildet hat. Diese Auflösung ist etwas dickflüssig, nicht unähnlich der concentrirten Schwefelsäure, auch schwärzt sie wie diese organische Körper. Durch Erhitzen entweicht aus ihr zuerst gasförmiges Fluorbor, und dann verflüchtigt sie sich unverändert.

Verdünnt man diese Säure mit mehr Wasser, oder behandelt man das Fluorbor mit weit mehr Wasser, als zur völligen Sättigung desselben nothwendig ist, so scheidet sich Borsäure aus, während eine Verbindung von Fluorbor und Fluorwasserstoff (Borfluorwasserstoffsäure) aufgelöst bleibt.

Die Borfluorwasserstoffsäure hat einen sauren Geschmack. Wird sie abgedampft, so geht zuerst Fluorwasserstoff fort, und es bleibt Fluorborsäure zurück, die sich bei stärkerer Hitze so verhält, wie es oben angegeben worden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur greift die verdünnte Borfluorwasserstoffsäure das Glas nicht an; concentrirt man sie aber in Glasgefäfsen, so wirkt die zuerst sich ausscheidende Fluorwassserstoffsäure, statt zu entweichen, auf das Glas. Vermischt man sie aber mit einem Ueberschuss von Borsäure, so kann sie in Glasgefafsen abgedampft werden; man erhält dann durch Abdampfen Fluorborsäure.

Die Borfluorwasserstoffsäure verbindet sich mit den Basen zu Fluordoppelverbindungen (Borfluormetallen). Sie bestehen aus dem unzersetzten Fluorbor verbunden mit dem Fluormetall, das durch die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf die Base entstanden ist.

Auflösungen von Kalisalzen erzeugen in der Borfluorwasserstoffsäure einen gelatinösen voluminösen Niederschlag, der von ganz ähnlicher Beschaffenheit und äufserem Ansehen wie der des Kieselfluorkaliums (S. 606) ist. Er ist nur minder durch-

scheinend als dieser, daher gleich besser zu erkennen; auch zeigt er kein Farbenspiel. Nicht blofs Auflösungen von Chlorkalium, von schwefelsaurem und von salpetersaurem Kali geben mit Borfluorwasserstoffsäure diesen Niederschlag, in welcher Menge man sie auch hinzufügen mag, sondern auch Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali. Diese Auflösungen, im Ueberschuss hinzugefügt, zersetzen das gefällte Salz nicht, das sich hierdurch wesentlich vom Kieselfluorkalium unterscheidet. Sie können auch mit dem gefällten Salze gekocht werden, ohne eine Zersetzung zu bewirken. — In vielem heifsen Wasser löst sich das Borfluorkalium auf, scheidet sich aber beim Erkalten gröfstentheils wieder aus, weil es nur sehr wenig auflöslich im Wasser ist. Durch Zusetzen von Alkohol wird der Niederschlag noch weniger durchscheinend als zuvor.

Auflösungen von Natronsalzen bringen in der Borfluorwasserstoffsäure keinen Niederschlag hervor, eine Eigenschaft, wodurch sich letztere wesentlich von der Kieselfluorwasserstoffsäure unterscheidet. Auch Auflösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron erzeugen in der Borfluorwasserstoffsäure keine Fällung, wenn letztere vorwaltet. Sind jene aber im Ueberschuss vorhanden, so entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, der aber durch hinzugefügtes Wasser besonders beim Erwärmen leicht auflöslich ist.

Auflösungen von Ammoniaksalzen erzeugen ebenfalls mit Borfluorwasserstoffsäure keine Fällung. Auch freies Ammoniak thut dies nicht, wenn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Wenn das Ammoniak aber vorwaltet, so entsteht eine Fällung, welche jedoch in hinzugesetztem Wasser auflöslich ist. Wird zu einer Auflösung von Fluorammonium Borsäure gesetzt, so wird durch dieselbe, was gewiss auffallend erscheinen muss, Ammoniak frei, indem sich Borfluorammonium bildet. (Berzelius.)

Eine Auflösung von Chlorcalcium bringt in nicht zu verdünnten Auflösungen einen geringen Niederschlag hervor, der krystallinisch wird, aber in vielem Wasser auflöslich ist.

Eine Auflösung von Chlorbaryum erzeugt eine in hinzugesetztem Wasser nicht lösliche Fällung.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt einen Niederschlag; salpetersaures Bleioxyd hingegen nicht.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilber-

oxydul erzeugt eine weifse Trübung, salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht.

Die alkalischen Borfluormetalle röthen das Lackmuspapier, wie die alkalischen Kieselfluormetalle, nicht (S. 609). Setzt man zu einer Auflösung von einer Verbindung von Fluorkalium oder Fluornatrium mit Fluorwasserstoff — saures Fluorkalium oder saures Fluornatrium — welche Lackmuspapier röthet, nach und nach freie Borsäure, welche ebenfalls das Lackmus roth färbt, so wird dadurch zuerst eine Flüssigkeit gebildet, die das Lackmuspapier unverändert lässt, dann eine, die merkwürdiger Weise dasselbe bläut, und durch ein Uebermaafs von hinzugefügter Borsäure entsteht endlich eine Röthung des Lackmuspapiers. Es bildet sich hierbei Borfluormetall, welches das Lackmuspapier nicht verändert, und Fluormetall, welches dasselbe bläut (S. 538).

Im Allgemeinen werden die Borfluormetalle durch die Hydrate der Alkalien und durch die kohlensauren Alkalien so wie auch durch Ammoniak nicht zersetzt, selbst nicht beim Erhitzen, wodurch sie sich wesentlich von den Kieselfluormetallen unterscheiden (Seite 608). Nur einige Borfluormetalle scheinen durch einen Ueberschuss von Base in Fluormetalle und in borsaure Salze zerlegt zu werden, so wie andere auch durch Behandlung mit vielem Wasser und selbst durch Alkohol zersetzt werden können.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Borfluormetalle auf eine ähnliche Weise wie die Kieselfluormetalle, aber schwerer und langsamer, und nur beim Erhitzen zersetzt. Zuerst entweicht dabei Fluorborgas, dann entsteht gewöhnlich flüssige Fluorborsäure und Fluorwasserstoffsäure, und es bleibt zuletzt ein schwefelsaures Salz zurück. Geschehen diese Zersetzungen in Glasgefäfsen, so werden diese stark angegriffen. Geschieht die Zersetzung in Platingefäfsen, so wird eine darüber gelegte Glasplatte geätzt, wie bei der Zerlegung der einfachen Fluormetalle durch Schwefelsäure (S. 540).

Werden die Borfluormetalle mit Alkohol übergossen, so brennt dieser, wenn er angezündet wird, nicht mit grüner Flamme. Setzt man aber Schwefelsäure hinzu, so zeigt sich eine schöne grüne Färbung der Flamme, besonders wenn die überschüssige Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt. Die Farbe der Flamme ist selbst oft reiner grün, als die von einer alkoholischen Auflösung der reinen Borsäure.

Durchs Glühen werden die Borfluormetalle auf ähnliche

Weise wie die Kieselfluormetalle zerlegt, aber schwerer als diese. Es entwickelt sich Fluorborgas, welches, wenn das Borfluormetall nicht wasserfrei gewesen ist, und das Glühen in einer kleinen Glasretorte geschah, sich als Fluorborsäure in Tröpfchen absetzt, die einem Sublimate ähnlich sind, und es bleibt Fluormetall zurück. Glüht man die Borfluormetalle in einem Platintiegel, so setzt sich an den Rand des Deckels geschmolzene Borsäure an, welche durch das Wasser der Luft oder der Spiritusflamme aus dem Fluorbor da gefällt wird, wo dieses hervordringt. Ist die Hitze nicht sehr stark und anhaltend, so werden die Borfluormetalle nur unvollkommen zersetzt.

Vor dem Löthrohre schmelzen die alkalischen Borfluormetalle und verwandeln sich in Fluormetalle. Betröpfelt man sie auf Kohle mit concentrirter Schwefelsäure, und leitet die Spitze der inneren Flamme des Löthrohrs darauf, so färbt sich diese schön grün, aber nicht auf lange Zeit. Dasselbe geschieht auch, wenn man das Borfluormetall mit zweifach-schwefelsaurem Kali mengt, und dies Gemenge der Löthrohrflamme aussetzt.

Die Borfluormetalle zeichnen sich also dadurch aus, dass sie, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, das Glas ätzen, und nach Hinzufügung von Alkohol der Flamme desselben eine schöne grüne Farbe mittheilen.

LIX. Kohle (Kohlenstoff), C.

Die Kohle erscheint in zwei Modificationen, die wesentlich mehr von einander verschieden sind, als zwei Modificationen irgend eines anderen einfachen Stoffes; selbst zwei isomerische Modificationen eines zusammengesetzten Körpers können nicht mehr von einander abweichen als die zwei der Kohle. Die eine dieser Modificationen ist farblos und äufserst hart, die andere schwarz und weich oder bei weitem minder hart.

Die farblose Modification der Kohle kommt als Diamant in der Natur vor, und ist noch nicht künstlich dargestellt worden. Er findet sich nur krystallisirt, ist gewöhnlich farblos, seltener durch unwesentliche Beimengungen gefärbt. Bisweilen ist er

selbst von schwarzer Farbe, aber dann sichtlich gefärbt durch Flecke von der schwarzen Modification der Kohle. Er ist härter, als irgend ein anderer bekannter Körper, ist ein Nichtleiter der Elektricität und ein schlechter Leiter der Wärme. Seine Dichtigkeit ist 3,5. Hinsichtlich seines Verhaltens bei erhöhter Temperatur, beim Ausschluss und beim Zutritt der Luft, so wie gegen Reagentien kommt er mit der zweiten Modification der Kohle, namentlich mit den dichtesten Abänderungen derselben überein.

Der wesentliche Charakter der zweiten Modification der Kohle ist die schwarze Farbe und die geringere Härte. Sie ist von verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit oder vielmehr der Porosität, und dadurch oft von sehr verschiedenen Eigenschaften. Aber diese rühren nur von der verschiedenen mechanischen Structur her, und es finden eigentlich keine anderen chemischen Unterschiede statt, als eine schwerere oder leichtere Einwirkung der Reagentien auf die dichteren oder minder dichten Abänderungen der schwarzen Modification.

Die schwarze Modification der Kohle ist fast immer amorph, nur die dichteste Abänderung derselben, der Graphit, findet sich bisweilen krystallisirt. Ist die Kohle aus nicht schmelzbaren organischen Substanzen durchs Glühen beim Ausschluss der Luft erhalten worden, so hat sie die Structur derselben. Die schwarze Kohle ist ein Leiter der Elektricität und der Wärme. Aber je dichter und minder porös die Abänderungen der schwarzen Kohle sind, um so besser leiten sie Elektricität und Wärme. Graphit und Coaks sind daher gute Leiter für beide, während eine sehr poröse Holzkohle die Elektricität und namentlich die Wärme minder gut und sogar schlecht leiten können.

Das specifische Gewicht der schwarzen Modification der Kohle ist nach den verschiedenen Versuchen verschieden. Aber selbst die Dichtigkeit der dichtesten Abänderung derselben, des Graphits, ist bedeutend geringer als die der farblosen Modification; sie ist 2,3, oft wird dieselbe noch niedriger angegeben. Die Dichtigkeit der porösen Abänderungen hat man bedeutend geringer gefunden. Es ist hierbei zu bemerken, dass es mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft ist, das richtige specif. Gewicht einer porösen Holzkohle zu bestimmen.

Viele Abänderungen der schwarzen Kohle sind nicht rein, und mehrere derselben, namentlich die aus organischen Stoffen erhaltene poröse Kohle enthält oft noch Wasserstoff und Sauer-

stoff, manche auch noch Stickstoff, wenn sie aus stickstoffhaltigen organischen Körpern dargestellt worden ist. Die meisten Abänderungen der schwarzen Kohle enthalten auch noch geringe Beimengungen von feuerbeständigen unorganischen Substanzen.

Beide Modificationen der Kohle verändern sich durch die höchsten Temperaturen beim Ausschluss der Luft nicht; sie gehen weder in den luftförmigen, noch selbst in den flüssigen Aggregatzustand über. Beim Zutritt der Luft verändern sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; nur wenn die schwarze Kohle in einem äufserst fein zertheilten Zustand ist, kann sie zu Selbstentzündungen Veranlassung geben. Bei erhöhter Temperatur aber oxydirt sich jede Modification der Kohle entweder zu Kohlenoxydgas, oder zu Kohlensäuregas, oder zu einem Gemenge beider Gasarten, je nach dem Zutritt des Sauerstoffs. Keine Modification zeigt, wenn sie vollkommen rein ist, beim vollständigen Oxydiren eine Flamme; nur die unreinen, Wasserstoff enthaltenden Arten der schwarzen Kohle können mit einer bläulichen Flamme verbrennen. Je dichter die Kohle ist, um so höher muss zur Oxydirung derselben die Temperatur sein. Diamant und Graphit erfordern daher die höchsten Hitzgrade; ersterer, weil er ein schlechter Leiter der Wärme ist, hört in atmosphärischer Luft auf, sich zu oxydiren, wenn man mit der Erhitzung aufhört, und nur in Sauerstoffgas fährt er fort zu verbrennen.

Die meisten Abänderungen der Kohle werden durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt; es bildet sich endlich Kohlensäure. Der Diamant, und selbst der Graphit werden durch Salpetersäure und selbst durch Königswasser nicht angegriffen. Durch Chlorgas werden sämmtliche Modificationen der Kohle nicht angegriffen, auch nicht, wenn sie in demselben stark erhitzt werden, ein Umstand, der für die Kohle, die sich mittelbar wohl mit Chlor in mehreren Verhältnissen verbinden kann, charakteristisch ist, und wodurch sie sich sehr wesentlich von allen einfachen Körpern von festem Aggregatzustande unterscheidet. Durch Glühen mit kohlensauren Alkalien und kohlensauren alkalischen Erden verwandelt sich die Kohle in Kohlenoxydgas. Wird Kohle mit salpetersauren Alkalien gemengt und erhitzt, so oxydirt sie sich und verpufft mit Heftigkeit.

Die Kohle verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff. Von den Oxyden der Kohle können aber nur das

Kohlenoxyd und die Kohlensäure unmittelbar durch Behandlung der verschiedenen Modificationen der Kohle mit Sauerstoff bei erhöhter Temperatur erhalten werden. Die übrigen Oxyde der Kohle kann man nur mittelbar darstellen. Obgleich diese alle Säuren sind, so enthalten doch mehrere von ihnen weniger Sauerstoff als das Kohlenoxyd, dem die Eigenschaften einer Säure fehlen.

Kohlenoxyd, C + O.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses Gas; es hat weder einen besonderen Geruch noch Geschmack. Es ist etwas leichter als atmosphärische Luft, unterhält nicht die Flamme brennbarer Körper, brennt aber angezündet beim Zutritt der Luft mit blauer Flamme, und verwandelt sich durchs Verbrennen in Kohlensäure. Mengt man ein Volum Kohlenoxydgas mit einem halben Volum Sauerstoffgas, so bilden sie nach dem Verbrennen ein Volum Kohlensäuregas. Die Verbindung beider Gasarten kann durch Platinschwamm bewerkstelligt werden, jedoch bildet sich dann nur eine geringe Menge von Kohlensäure. Geschieht indessen der Versuch über Kalihydratlösung oder Kalkwasser, welche die Kohlensäure, sobald sie sich gebildet hat, absorbiren können, so erfolgt die Verbindung leicht und vollständig.

Vom Wasser wird das Kohlenoxydgas nicht absorbirt, oder doch nur in äufserst geringer Menge. Auch von anderen flüssigen Reagentien, sowohl von Säuren als von Auflösungen von Alkalien oder von Kalkwasser, wird das Kohlenoxydgas nicht absorbirt.

Wenn man Kohlenoxydgas über Kalium leitet, welches im Fluss erhalten wird, so verbinden sich beide mit einander ohne Feuererscheinung; das Kalium wird anfangs auf seiner Oberfläche grün, es breitet sich aus, verliert vollständig seinen Metallglanz und verwandelt sich in eine schwarze Masse. Bringt man diese noch warm an die Luft, so entzündet sie sich mit einem Knall; mit Wasser übergossen, löst sie sich bis auf wenige schwarze Flocken auf, während sich Wasserstoffgas entwickelt, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ebenfalls bisweilen entzündet, und mit leuchtender Flamme brennt. (Liebig.) Die Auflösung der Verbindung ist rothgelb, aber beim Abdampfen verwandelt sich diese Farbe in eine gelbe. Sie schmeckt stark alkalisch. Sie enthält, so lange sie roth ist, rho-

dizinsaures Kali; ist sie gelb geworden, so ist sie eine Auflösung von krokonsaurem und oxalsaurem Kali.

Leitet man Kohlenoxydgas über solche Metalloxyde, welche den Sauerstoff nicht mit sehr starker Verwandtschaft gebunden enthalten, so werden diese, wenn sie während des Darüberleitens des Gases erhitzt werden, reducirt, und es bildet sich Kohlensäure. Im Allgemeinen scheinen diejenige Metalloxyde durch Kohlenoxydgas reducirt werden zu können, die auch unter ähnlichen Umständen sich durch Wasserstoffgas reduciren lassen. Mehrere Chlormetalle indessen, welche durch Wasserstoffgas reducirt werden können, wie Chlorsilber und Chlorblei, können auch, wenn sie bis zum Schmelzen erhitzt werden, durch Kohlenoxydgas nicht in Metalle verwandelt werden.

Kohlenoxydgas verbindet sich mit Chlorgas beim Sonnenlicht zu einer farblosen Gasart (Phosgengas, Kohlen-Aci-Chlorid), die durch Wasser in Kohlensäure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Rhodizinsäure, 7C + 7O(?).

Diese Säure, aus der schwarzen Masse erhalten, welche bei der Bereitung des Kaliums aus einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle mit dem Kalium verflüchtigt wird, ist im trockenen Zustande schwarz und wahrscheinlich von gleicher Natur, wie die, welche durch Einwirkung von Kalium auf Kohlenoxydgas erhalten wird (S. 626). Die Säure ist in Wasser und auch in Alkohol auflöslich. Die wässerige Lösung röthet das Lackmuspapier und hat eine braune Farbe; die der alkoholischen Lösung ist roth. Die Säure brennt beim Zutritt der Luft mit Zurücklassung von Kohle, welche bei stärkerem Erhitzen ohne Rückstand vollständig oxydirt wird. Beim Ausschluss der Luft erhitzt, verkohlt sie sich; ein Theil scheint sich zu verflüchtigen, wird aber durch ferneres Erhitzen ebenfalls verkohlt.

Die wässerige Auflösung verhält sich zu Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Kalihydrat färbt dieselbe zuerst dunkelbraunschwarz; durchs Kochen aber wird sie schwach gelblich und enthält nun krokonsaures Kali.

Eine Auflösung von Chlorcalcium bewirkt keine Veränderung; durch Sättigung mit Ammoniak entsteht aber sogleich

ein purpurrother Niederschlag, der sich zwar in vielem hinzugesetzten Wasser nicht auflöst, sondern darin suspendirt bleibt, und sich erst nach längerer Zeit absetzt. Die über der Fällung stehende Flüssigkeit ist dann farblos. Die Fällung ist in Chlorwasserstoffsäure auflöslich; die Auflösung ist farblos.

Die Auflösung eines Strontianerdesalzes erzeugt ebenfalls keinen Niederschlag. Nach Sättigung mit Ammoniak entsteht aber sogleich eine Fällung von purpurschwarzer Farbe, die lange suspendirt bleibt, und sich erst nach längerer Zeit absetzt.

Die Auflösung von Chlorbaryum giebt schon ohne Sättigung mit Ammoniak eine schöne zinnoberrothe Fällung. Die über derselben stehende farblose Flüssigkeit wird durch Sättigung mit Ammoniak nicht verändert. In vieler Chlorwasserstoffsäure ist der rothe Niederschlag auflöslich; die Auflösung ist farblos.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia bewirkt keine Veränderung. Durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak wird die Flüssigkeit jedoch sogleich blutroth, aber bei einem Ueberschuss desselben nach längerer Zeit entfärbt, oder vielmehr durch Bildung von krokonsaurem Ammoniak gelblich gefärbt.

Eine Auflösung von Alaun wird durch die Auflösung der Rhodizinsäure grün gefärbt, ohne einen Niederschlag abzusetzen. Durch Sättigung mit Ammoniak bildet sich eine voluminöse schöne rothe Fällung.

In der neutralen Auflösung eines Eisenoxydsalzes entsteht eine starke blaue Färbung, die einen Stich ins Grünliche hat, aber kein Niederschlag. Nach längerer Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit. Durch Sättigung mit Ammoniak wird eine schmutzig schwarzbraune Fällung erzeugt, die aber nach längerer Zeit rothbraun wird, und dem gewöhnlichen durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat vollkommen gleich ist.

Salpetersaure Silberoxydauflösung erzeugt in der Auflösung der Rhodizinsäure einen schwarzen oder schwarzblauen Niederschlag, der in Ammoniak nicht löslich ist.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul entsteht darin eine schwarzgraue Fällung, die mit der Zeit grau wird.

Essigsaures Bleioxyd giebt einen purpurschwarzen, in Essigsäure nicht löslichen Niederschlag.

Die Rhodizinsäure zeichnet sich also durch die rothe, oder

schwarzpurpurne Farbe ihrer Salze aus, so wie auch durch die Verwandlung derselben in Krokonsäure in der Auflösung bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali.

Krokonsäure, 5C + 4O.

Die Krokonsäure wird als ein gelbes Pulver, oder auch in Gestalt von pommeranzengelben durchsichtigen Krystallen erhalten. Sie hat einen stark sauren zusammenziehenden Geschmack, und röthet stark das Lackmuspapier. Erhitzt verkohlt sie sich; die Kohle verbrennt beim Zutritt der Luft vollkommen. Die Säure ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich (L. Gmelin).

Das Kalisalz der Krokonsäure ist von den Salzen dieser Säure dasjenige, welches am leichtesten erhalten wird. Es bildet sich durch Behandlung der bei der Kaliumbereitung erzeugten schwarzen Masse (aus welcher auch das rhodizinsaure Kali dargestellt wird), wenn man dieselbe mit Wasser behandelt, und einige Zeit damit erwärmt.

Die Salze der Krokonsäure, namentlich das Kalisalz, zersetzen sich durch die Hitze beim Auschluss der Luft in ein Gemenge von Kohle und von einem kohlensauren Salze, ohne dass dabei, wenn sie nicht zugleich Wasser enthalten, sich flüchtige Producte bilden. Es zeigt sich aber beim Zersetzen eine Lichterscheinung. Mit Salpetersäure erhitzt, entfärben sie sich, während Kohlensäure unter Brausen entweicht.

Das kohlensaure Kali ist gelb, wenn es wasserfrei ist. Durchs Uebergiefsen mit kaltem Wasser wird es oranienroth; beim Erhitzen wird es aber, ehe es sich auflöst, gelb wie vorher. Beim Erkalten schiefsen aus der heifsen concentrirten gelben Auflösung die Krystalle von oranienrother Farbe an.

Die Auflösung des krokonsauren Kali's verhält sich zu den Reagentien wie folgt:

Eine Auflösung von Chlorcalcium oder von einem Strontianerdesalze bringt sogleich keine Fällung hervor. Nach einiger Zeit aber bilden sich in beiden Auflösungen krystallinische Niederschläge von gelber Farbe, welche in Chlorwasserstoffsäure löslich sind.

Eine Auflösung von Chlorbaryum giebt sogleich eine gelbe Fällung. Sie ist sehr schwer in Chlorwasserstoffsäure, und fast nur durch Erwärmen löslich. Beim Erkalten der sauren Auflösung scheidet sich das gelbliche Salz wieder aus.

Auflösungen von schwefelsaurer Magnesia und von Alaun erzeugen keine Niederschläge.

Durch die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes wird eine dunkelschwarze Färbung, aber keine Fällung hervorgebracht.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt einen oranienrothen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist; die Auflösung hat eine gelbe Farbe.

Durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung wird eine oraniengelbe Fällung hervorgebracht.

Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag; durch Ammoniak entsteht indessen dann eine gelbe Fällung.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt eine gelbe Fällung hervor.

Die krokonsauren Salze zeichnen sich also durch die gelbe oder oranienrothe Farbe ihrer auflöslichen und unauflöslichen Salze aus. Durch Salpetersäure werden sie beim Erhitzen unter Brausen entfärbt. Diejenigen, welche sehr starke Basen enthalten, verwandeln sich durchs Glühen in Mengungen von kohlensauren Salzen und Kohle.

Mellithsäure (Honigsteinsäure), 4C + 3O.

Die Mellithsäure, aus dem Honigstein erhalten, kann aus ihrer wässerigen Auflösung in Gestalt von seidenglänzenden feinen Krystallnadeln erhalten werden, die sich an der Luft nicht verändern. Sie schmeckt stark sauer, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt an der Luft mit leuchtender rufsiger Flamme, verbreitet dabei einen aromatischen Geruch, und hinterlässt viel Kohle, die sich zwar schwer, aber vollständig und ohne Rückstand verbrennen lässt. Die Säure kann eine hohe Temperatur vertragen, ohne sich zu zersetzen, man kann sie selbst bis 300° C. erhitzen, ohne dass sie sich verändert; sie enthält dann noch ein Atom Wasser. In Destillationsgefäfsen erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt; das meiste wird aber zerstört.

Die Mellithsäure ist im Wasser leicht löslich. Sie wird auch durch kalten Alkohol gelöst. Selbst durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure wird sie nicht zersetzt, durch welche Eigenschaft sie sich besonders charakterisirt (Wöhler).

Die Säure giebt mit den Alkalien auflösliche, mit den meisten Erden und Metalloxyden aber unauflösliche Salze. Die mellithsauren Salze sind farblos, wenn sie nicht durch die Base, welche in ihnen enthalten ist, gefärbt sind.

Auflösungen von Chlorcalcium und Chlorbaryum geben in den Auflösungen der mellithsauren Alkalien starke voluminöse Niederschläge, die in Chlorammonium auflöslich sind. Aus der Auflösung der mellithsauren Baryterde in Chlorammonium setzen sich Krystalle ab. In Chlorwasserstoffsäure ist die mellithsaure Baryterde schwer und besonders nur beim Erwärmen auflöslich. Beim Erkalten setzen sich auch aus dieser Auflösung Krystalle ab.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia bringt keine Fällung hervor. Durch Ammoniak entsteht indessen ein starker Niederschlag, der in Chlorammonium auflöslich ist, aus welcher Auflösung sich Krystalle absondern.

Eine Alaunauflösung erzeugt einen starken voluminösen Niederschlag, der in überschüssiger Alaunauflösung vollständig auflöslich ist; aus dieser Auflösung setzen sich sehr schwerlösliche Krystalle ab.

In einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul wird ein starker weifser Niederschlag hervorgebracht, der in einem Uebermaafs der Manganauflösung vollständig auflöslich ist. Aus dieser Auflösung scheiden sich nach einiger Zeit ebenfalls Krystalle aus.

Die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes giebt eine gelbliche Fällung.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd erzeugt einen voluminösen rothen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in einen krystallinischen verwandelt.

Eine salpetersaure Silberoxydauflösung erzeugt eine starke weifse Fällung, die in Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich ist.

Eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt einen weifsen, in Salpetersäure löslichen, wenn sie aber basisch ist, einen grauweifsen Niederschlag hervor.

Quecksilberchlorid giebt eine weifse Fällung, die in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich ist.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt ei-

nen starken weifsen Niederschlag, der sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Salpetersäure auflöst.

Werden die wasserfreien mellithsauren Salze beim Ausschluss der Luft so stark erhitzt, dass sie sich zersetzen, so verkohlen sie sich stark, geben aber dabei keine Spuren von Wasser und von Kohlenwasserstoffgas. Sehr charakteristisch verhält sich das mellithsaure Ammoniak. Wird dasselbe bis zu 150° C. erhitzt, so verwandelt es sich in ein blassgelbliches Pulver, welches, mit Wasser behandelt, einen weifsen Körper, Paramid, ungelöst zurücklässt, und das Ammoniaksalz einer Säure, der Euchronsäure, auflöst. Das Paramid ist nicht nur in Wasser unlöslich, sondern auch in Alkohol, in Salpetersäure und selbst in Königswasser. Von heifser Schwefelsäure wird es aufgelöst, durch Verdünnung mit Wasser aber daraus gefällt. Durch langes Kochen mit Wasser verwandelt es sich in zweifach-mellithsaures Ammoniak. — Die Euchronsäure aus der concentrirten heifsen Auflösung des Ammoniaksalzes, durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Salpetersäure erhalten, zeichnet sich dadurch aus, dass ihre Auflösung in kaltem Wasser, mit metallischem Zink in Berührung gebracht, einen tiefblauen Körper auf dasselbe niederschlägt. Dieser kann oft so intensiv blau erscheinen, dass er schwarz aussieht. Durchs Erwärmen, selbst durch gelindes, wird der blaue Körper weifs und wieder in Euchronsäure verwandelt. In einer Auflösung von Kalihydrat löst sich die blaue Verbindung mit schöner intensiver Purpurfarbe auf, die sich aber bald verliert. (Wöhler.)

Die Mellithsäure zeichnet sich im freien Zustande besonders also dadurch aus, dass sie der Einwirkung der stärksten Reagentien widersteht und, mit Ammoniak verbunden, beim vorsichtigen Erhitzen euchronsaures Ammoniak bildet, aus dem die Euchronsäure dargestellt werden kann, deren Auflösung gegen metallisches Zink sich äufserst charakteristisch verhält. Aus den mellithsauren Verbindungen muss man die Säure isoliren, sie mit Ammoniak verbinden, und aus dem Ammoniaksalze die Euchronsäure darstellen, um mit Sicherheit auf die Gegenwart der Mellithsäure schliefsen zu können.

Oxalsäure (Kleesäure, Sauerkleesäure), $2C + 3O$.

Die Oxalsäure bildet Krystalle, die in warmer Luft $^2/_3$ ihres Krystallwassers verlieren, und zerfallen. Wasserfrei ist sie

noch nicht dargestellt worden. Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer, ist in Wasser leicht, doch in kaltem Wasser nicht in sehr grofser Menge löslich; vom kochenden Wasser wird sie indessen weit leichter gelöst. Beim Uebergiefsen der Krystalle mit Wasser bemerkt man gewöhnlich während des Auflösens ein Knistern. Die Auflösung der Säure ist stark sauer. Auch in Alkohol ist die Oxalsäure löslich.

Beim Erhitzen der Oxalsäure verflüchtigt sich ein Theil derselben unzersetzt, ein anderer Theil verwandelt sich in ein Gasgemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas; es bildet sich hierbei auch eine geringe Menge von Formylsäure. Wird die verwitterte Säure einer Sublimation unterworfen, so sublimirt sich ein gröfserer Theil derselben unzersetzt, besonders wenn die Temperatur nicht über 170° C. steigt.

Die Oxalsäure bildet mit den meisten Basen, namentlich mit den starken, unlösliche oder sehr schwer lösliche Salze. Auch die Verbindungen der Oxalsäure mit den Alkalien, namentlich mit dem Natron, sind schwerlöslich, und um so schwerer löslich, je saurer sie sind. Nur die Verbindungen der Oxalsäure mit schwachen Basen, wie mit Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd und Zinnoxyd sind leicht löslich. — Das Verhalten der Salze der meisten Basen gegen Auflösungen von Oxalsäure und gegen die Auflösung des zweifach-oxalsauren Kali's, des oxalsauren Salzes, welches man sich am leichtesten verschaffen kann und das in den meisten Fällen die Stelle der Oxalsäure vertreten kann, ist so wichtig, dass diese zu den unentbehrlichen Reagentien gehören. Denn viele Basen werden besonders durch dieses Verhalten leicht erkannt. Es ist deshalb im Vorhergehenden bei den verschiedenen Basen umständlich dieses Verhalten erwähnt worden, weshalb hier darauf zurückgewiesen werden muss.

Von allen oxalsauren Verbindungen ist wohl die oxalsaure Kalkerde die im Wasser unlöslichste. Man kann daher die kleinste Spur von Oxalsäure in einer neutralen Auflösung entdecken, wenn man etwas von einer Auflösung von Chlorcalcium oder von einem anderen Kalkerdesalze hinzufügt. Es entsteht dann ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, der, wenn die Menge der aufgelösten Oxalsäure äufserst gering ist, sich oft erst nach einiger Zeit, und leichter durchs Erwärmen absondert. In freier Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure ist dieser Niederschlag zwar auflöslich, es gehört indessen zur Auflösung eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von freier

Säure. In freier Oxalsäure, Essigsäure und anderen organischen Säuren ist die oxalsaure Kalkerde bei weitem weniger auflöslich, fast unlöslich. Deshalb wird schon durch Auflösungen von freier Oxalsäure und von zweifach-oxalsaurem Kali in neutralen Kalkerdesalzen eine Fällung von oxalsaurer Kalkerde bewirkt, und fast die ganze Menge derselben niedergeschlagen. (S. 39.) Eben so entsteht sogleich ein Niederschlag durch eine Auflösung von Oxalsäure vermittelst Kalkwassers, auch wenn dieses noch lange nicht im Ueberschuss angewandt ist, und die Auflösung noch sehr stark sauer reagirt. — Am meisten wird aber das Verhalten der Oxalsäure zur Kalkerde dadurch charakterisirt, dass selbst in der Auflösung der schwerlöslichen schwefelsauren Kalkerde nicht nur durch Auflösungen von neutralen oxalsauren Salzen oxalsaure Kalkerde gefällt wird, sondern auch durch Auflösungen von zweifach-oxalsaurem Kali und sogar von freier Oxalsäure. Diese Fällung erscheint gewöhnlich nicht sogleich, sondern erst nach einigen Augenblicken. Durch dieses Verhalten kann die Oxalsäure besonders leicht von allen anderen Säuren unterschieden werden, ausgenommen von der Traubensäure. (Siehe weiter unten.) — Die oxalsaure Kalkerde ist in Auflösungen von Chlorammonium und von anderen ammoniakalischen Salzen nicht auflöslich.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt in der Auflösung der freien Oxalsäure eine starke Fällung von oxalsaurem Bleioxyd hervor, die in noch mehr hinzugefügter Oxalsäure nur wenig auflöslich ist. Durch Salpetersäure und durch eine Auflösung von Kalihydrat wird sie aufgelöst, aber nicht durch Ammoniak.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sich durch Oxalsäure sogleich ein starker weifser Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, der durch mehr hinzugesetzte Oxalsäure nicht aufgelöst wird. Selbst in Salpetersäure ist er etwas schwer löslich; leicht löslicher hingegen in Ammoniak.

Die Auflösung der freien Oxalsäure, so wie die Auflösungen aller oxalsauren Salze in einer freien Säure, namentlich in Chlorwasserstoffsäure, reduciren aus der Auflösung von Goldchlorid Gold. Dasselbe schlägt sich in der Kälte langsam nieder, oft krystallinisch als Ueberzug der Wände, und von gelber Farbe. Durchs Erhitzen wird die Reduction des Goldes durch Oxalsäure sehr beschleunigt. Es entweicht dabei Kohlensäuregas, in concentrirten Auflösungen beim Erhitzen unter Brausen. (Seite

236). — Versetzt man die Goldauflösung, nachdem man zu ihr Oxalsäure hinzugefügt hat, mit einem Ueberschuss von Kalihydrat, so wird das Gold nur zu Goldoxydul reducirt, das sich als eine schwarze Fällung langsam in der Kälte, schneller beim Erhitzen, niederschlägt.

Wird Oxalsäure zu einer Eisenoxydauflösung gesetzt, und fügt man darauf ein Uebermaafs von Ammoniak hinzu, so scheidet sich alles Eisenoxyd vollständig aus, gerade so, wie dies immer geschieht, wenn Eisenoxyd durch Ammoniak aus Auflösungen in Säuren gefällt wird, welche im reinen Zustande flüchtig sind. Wird indessen statt des reinen Ammoniaks eine Auflösung von kohlensaurem Kali im Uebermaafse hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit klar und von rother Farbe, und erst nach sehr langer Zeit bildet sich durch kohlensaures Kali eine Fällung, während indessen der gröfste Theil des Eisenoxyds aufgelöst bleibt. Durchs Kochen schlägt sich das Eisenoxyd ziemlich, aber nicht ganz vollständig nieder. — Durch kohlensaures Natron im Uebermaafse wird im Anfange das Eisenoxyd aus einer Auflösung, die Oxalsäure enthält, ebenfalls nicht gefällt, doch trübt sie sich früher, als unter ähnlichen Umständen durch kohlensaures Ammoniak und Kali. Der Niederschlag ist indessen nicht reines Eisenoxyd; er ist schwerer und von mehr gelblicher Farbe. Durchs Kochen wird das Eisenoxyd ziemlich, aber nicht ganz vollständig gefällt.

Wird gepulvertes Mangansuperoxyd, mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure übergossen, so entwickelt sich aus dieser nach kurzer Zeit schon in der Kälte Kohlensäuregas unter Brausen. Uebergiefst man es mit concentrirten Auflösungen von sauren oxalsauren Salzen, so entwickeln diese ebenfalls Kohlensäuregas unter Brausen; bei den neutralen oxalsauren Salzen geschieht dies aber erst, wenn etwas freie Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure hinzugesetzt wird. — Aehnlich wie Mangansuperoxyd verhalten sich rothes und braunes Bleisuperoxyd.

Wenn man krystallisirte Oxalsäure, oder oxalsaure Salze mit concentrirter Schwefelsäure mäfsig erwärmt, und zwar die letzteren mit mehr Schwefelsäure, als zur Sättigung der Base erfordert wird, so findet eine rasche Gasentwickelung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas unter Brausen statt. Geschieht der Versuch in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, so brennt das entweichende Gas an der Mündung mit der blauen

Flamme des Kohlenoxydgases, wenn man es entzündet. Sammelt man das entweichende Gas in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über Wasser, und schüttelt es in derselben mit Kalihydratlösung, so wird die Hälfte des Gases absorbirt; das nicht absorbirte Gas besteht aus Kohlenoxydgas, welches, wenn es angezündet wird, lebhafter mit blauer Flamme brennt, als wenn das Kohlensäuregas nicht von ihm getrennt ist. Schüttelt man das entwickelte Gas, statt mit Kalilösung, mit Kalkwasser, so wird dies stark getrübt. Die nach dem Erwärmen der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes mit concentrirter Schwefelsäure zurückbleibende Flüssigkeit ist nicht gefärbt; hat sie dessen ungeachtet eine schwarze oder braune Farbe erhalten, so war die Oxalsäure oder das oxalsaure Salz nicht rein, sondern enthielt eine organische Substanz, namentlich bisweilen Weinsteinsäure. Wenn diese in gröfserer Menge vorhanden ist, so bemerkt man auch in den meisten Fällen beim längeren Erhitzen mit Schwefelsäure einen Geruch nach schweflichter Säure. Es ist dies die beste Methode, die Reinheit der Oxalsäure und der oxalsauren Salze zu prüfen. — Nimmt man bei diesem Versuche, statt der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, so findet die Entwickelung von Kohlensäuregas und von Kohlenoxydgas schon in der Kälte statt, wenn das oxalsaure Salz trocken ist, oder die Oxalsäure durch Verwitterung einen Theil ihres Krystallisationswassers verloren hat.

Durchs Glühen werden alle oxalsauren Salze zersetzt, aber auf verschiedene Weise. Die neutralen Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Verbindungen, während Kohlenoxydgas entweicht. Geschieht das Glühen in einer kleinen Retorte, so brennt daher das sich entwickelnde Gas mit blauer Flamme, wenn es angezündet wird. Das als Rückstand bleibende kohlensaure Salz ist nie von rein weifser Farbe; es hat immer, wenn auch das oxalsaure Salz von der gröfsten Reinheit war, eine grauliche, oft fast schwärzliche Farbe, und dies liegt entweder daran, dass das oxalsaure Salz nicht von der gröfsten Reinheit war, oder daran, dass ein Theil des Kohlenoxydgases bei seiner Entwickelung einen Theil seines Kohlengehaltes verloren hat. Löst man das rückständige kohlensaure Salz in einer Säure auf, so bleibt etwas schwarze Kohle ungelöst zurück. — Wird bei dem Glühen der oxalsauren Kalkerde eine sehr starke Hitze angewandt,

so verliert die als Rückstand bleibende kohlensaure Kalkerde einen Theil ihrer Kohlensäure.

Die sauren Verbindungen der Oxalsäure mit den feuerbeständigen Alkalien verwandeln sich beim Glühen in neutrale kohlensaure Salze, während ein Gemenge von vielem Kohlenoxydgas mit wenig Kohlensäuregas entweicht. Es bildet sich hierbei auch etwas Formylsäure.

Das neutrale oxalsaure Ammoniak giebt beim Erhitzen, aufser Wasser, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Kohlenoxydgas, Cyangas, noch einen besonderen Körper, das Oxamid, welcher flüchtig und im Wasser nur wenig auflöslich ist. — Wird zweifach-oxalsaures Ammoniak bei einer Temperatur von 225° C. erhitzt, so verwandelt es sich gröfstentheils in Oxaminsäure (oxalsaures Oxamid).

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Basen, die sich entweder gar nicht mit Kohlensäure verbinden können, oder deren kohlensaure Verbindungen durchs Glühen sehr leicht ihre Kohlensäure verlieren, werden durchs Glühen so zersetzt, dass die Basen allein zurückbleiben, während gleiche Volume von Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas entweichen. Beide Gasarten werden aber nicht zu gleicher Zeit entwickelt, das meiste Kohlenoxydgas entweicht gewöhnlich anfangs. Von dieser Art sind die Verbindungen der Oxalsäure mit der Talkerde, der Thonerde, dem Manganoxydul, dem Chromoxyd, der Titansäure u. s. w.

Die Verbindungen der Oxalsäure mit solchen Metalloxyden, welche durch Kohlenoxyd reducirt werden, zersetzen sich beim Glühen auf die Weise, dass regulinisches Metall zurückbleibt, während nur Kohlensäuregas entweicht. Dies ist der Fall bei den Verbindungen der Oxalsäure mit dem Eisenoxydul, Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Doch ist in den meisten Fällen diese Zersetzung von Nebenproducten begleitet, namentlich bei den Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Eisens. Das oxalsaure Bleioxyd giebt bei gelinder Erhitzung (bei 200° C.) Bleisuboxyd ($\dot{P}b$) und ein Gemenge von viel Kohlensäure- und wenig Kohlenoxydgas.

Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze zeichnen sich also im festen Zustande durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, und in ihren Auflösungen durch ihr Verhalten gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde so aus, dass sie nicht mit anderen Substanzen verwechselt werden können.

Kohlensäure, C + 2O.

Die Kohlensäure bildet im reinen Zustande bei der gewöhnlichen Temperatur ein farbloses, geruchloses Gas, das nicht brennbar ist, und auch das Verbrennen anderer Körper und die Respiration nicht unterhalten kann. Das Gas ist bedeutend schwerer als die atmosphärische Luft (die Dichtigkeit desselben ist gegen die der Luft wie 1,52 : 1); man kann es daher wie eine tropfbare Flüssigkeit aus einem Gefäfse in das andere giefsen; es mengt sich jedoch, wie alle Gasarten, nach einiger (nicht sehr langer) Zeit mit der atmosphärischen Luft. Die Kohlensäure wird durch erhöhte Temperatur nicht verändert. Leitet man sie aber über glühende Kohlen, so verwandelt sie sich durch Aufnahme von Kohle in Kohlenoxydgas. Leitet man Kohlensäuregas über schmelzendes Kalium oder Natrium, so wird schwarze Kohle aus ihr ausgeschieden, und es bildet sich kohlensaures Alkali.

Befeuchtetes blaues Lackmuspapier wird durch Kohlensäuregas geröthet; es verschwindet jedoch diese Röthung an der Luft beim Trocknen. Das Gas ist geruchlos; nur in gröfseren Mengen zeigt es einen schwach säuerlichen, angenehmen Geruch wie gährendes Bier, das durch die sich entwickelnde Kohlensäure einen Geruch zeigt. Die gasförmige Kohlensäure wird bei weitem leichter als vom Wasser von den Auflösungen der Hydrate der Alkalien absorbirt. Die Absorption ist vollständig. Auch die trockenen Hydrate der Alkalien können die trockene Säure im gasförmigen Zustande vollständig absorbiren, doch langsamer als ihre Auflösungen, und schneller, wenn man sie befeuchtet. Sehr langsam geschieht die Absorption der Kohlensäure durch Natronhydrat, auch wenn es befeuchtet ist; bei weitem schneller durch Kalihydrat. Auch Kalkwasser absorbirt das Kohlensäuregas vollständig, und trübt sich durch Bildung von unlöslicher kohlensaurer Kalkerde bedeutend. Langsamer geschieht dies durch Kalkerdehydrat, und sehr langsam durch ganz wasserfreie Kalkerde. Durch starken Druck kann die gasförmige Kohlensäure zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden, welche durch die Kälte, die durchs Verdampfen derselben entsteht, in einen festen Körper verwandelt werden kann. Die feste Kohlensäure ist eine voluminöse schneeartige Masse,

welche sich leicht zusammendrücken und wie Schnee zusammenballen lässt. Die feste, besonders die zusammengedrückte, Säure ist minder flüchtig als die flüssige. Sie erzeugt bei der Verflüchtigung eine bedeutende Kälte.

Die Kohlensäure ist im Wasser, doch nur in einem geringen Maafse, löslich. Letzteres löst bei dem gewöhnlichen Luftdruck nur etwas mehr als ein Volum auf. Bei vermehrtem Druck aber können mehrere Volume des Gases vom Wasser aufgenommen werden. Die Auflösung hat einen schwach säuerlichen Geschmack, sie röthet Lackmuspapier wie die gasförmige Säure, die Röthung verschwindet durchs Trocknen des Papiers auf eine ähnliche Weise. Wird die concentrirte Auflösung beim Zutritt der Luft geschüttelt, so entweicht ein Theil der gasförmigen Säure mit Brausen. Durchs Auflösen indifferenter Stoffe, wie z. B. Zucker, geschieht dies in einem gröfseren Maafse. Wenn die Auflösung längere Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, so entweicht die Kohlensäure fast gänzlich aus ihr. Schneller geschieht dies durchs Kochen oder unter der Luftpumpe.

Von den Salzen der Kohlensäure sind die, welche ein Alkali zur Base haben, im Wasser auflöslich. Es sind nicht blofs die einfach-kohlensauren Verbindungen dieser Basen auflöslich, sondern auch die anderthalbfach- (wenn sie existiren) und die zweifach-kohlensauren. Letztere sind indessen schwerer löslich als die einfach-kohlensauren Alkalien. Das einfach-kohlensaure Kali wird durch Anziehung von Wasser an der Luft feucht und kann zerfliefsen. Die Auflösungen aller kohlensauren Alkalien bläuen das geröthete Lackmuspapier; die der einfach-kohlensauren hingegen bei weitem stärker, als die der zweifach-kohlensauren Alkalien. In starkem Alkohol sind die einfach- und zweifach-kohlensauren Alkalien nicht löslich. Das einfach-kohlensaure Kali kann dem wässerigen Alkohol Wasser entziehen, und eine gesättigte wässerige Auflösung bilden, über welcher der entwässerte Alkohol schwimmt.

Die Verbindungen der Kohlensäure mit den alkalischen Erden sind im neutralen Zustande im Wasser nicht auflöslich. Es entsteht daher eine Fällung von kohlensaurer Kalkerde, wenn Kohlensäuregas durch Kalkwasser geleitet wird. Der Niederschlag ist voluminös; durch längeres Stehen oder durchs Erhitzen nimmt er aber ein weit geringeres Volumen ein, und senkt sich. Fährt man mit dem Durchleiten des Gases jedoch fort, so löst sich die entstandene voluminöse Fällung vollständig wie-

der auf. Die Auflösung, welche zweifach-kohlensaure Kalkerde enthält, bläut noch geröthetes Lackmuspapier stark; sie giebt voluminöse Niederschläge von kohlensaurer Kalkerde mit Ammoniak und mit der Auflösung einfach-kohlensaurer Alkalien; beim Zusetzen von Auflösungen zweifach-kohlensaurer Alkalien aber bleibt sie klar. Durchs Kochen wird aus der Auflösung unter Entwickelung von Kohlensäure kohlensaure Kalkerde als ein schwerer Niederschlag gefällt. — Leitet man noch ferner Kohlensäuregas durch die Auflösung, so bläut dieselbe endlich das Lackmuspapier nicht mehr, und giebt mit Ammoniak und einfach-kohlensauren Alkalien nur eine Trübung. Endlich kann man es dahin bringen, dass durch sehr langes Durchleiten von Kohlensäuregas in der Flüssigkeit durch Ammoniak keine Fällung erzeugt wird.

Durch Fällung von Auflösungen von Kalkerdesalzen vermittelst kohlensaurer Alkalien wird ebenfalls kohlensaure Kalkerde gefällt. Dass dieselbe in bedeutenden Mengen von Chlorammonium auflöslich ist, ist schon oben S. 39 erwähnt worden.

Leitet man Kohlensäuregas durch concentrirtes Strontianwasser, so erhält man eine voluminöse Fällung von kohlensaurer Strontianerde. Auch sie wird durchs Stehen schwer und nimmt dann ein kleines Volumen ein. Durch längeres Hindurchleiten von Kohlensäuregas kann man es nicht dahin bringen, dass eine klare Auflösung entsteht, wohl aber, wenn statt des concentrirten Strontianwassers ein verdünntes angewandt wird. Dann gelingt es, eine Auflösung zu erhalten, die auch das Lackmuspapier nicht bläut, und mit Ammoniak keine Fällung, wenigstens nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit erzeugt.

In Auflösungen von Strontianerdesalzen wird durch kohlensaure Alkalien kohlensaure Strontianerde gefällt (S. 33). Sie ist in einer grofsen Menge von Chlorammonium auflöslich.

In concentrirtem Baryterdewasser wird durch Kohlensäuregas kohlensaure Baryterde niedergeschlagen, welche durch längeres Hindurchleiten des Gases nicht aufgelöst werden kann. Wendet man aber ein verdünntes Barytwasser an, so erhält man eine klare Auflösung, die Lackmuspapier nicht mehr bläut. Durch sehr langes Hindurchleiten des Gases kann man es endlich dahin bringen, dass die Auflösung mit Ammoniak keinen Niederschlag giebt, wenigstens nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit.

Die in Auflösungen von Baryterdesalzen durch kohlensaure

Alkalien erzeugte Fällung von kohlensaurer Baryterde ist in einer sehr grofsen Menge von Chlorammonium auflöslich.

Die Verbindungen der Kohlensäure mit den Erden und den Metalloxyden sind im Wasser nicht löslich. Deshalb werden in allen Auflösungen der Salze derselben durch kohlensaure Alkalien Niederschläge hervorgebracht, und diese gehören daher mit zu den unentbehrlichsten Reagentien. Es ist auch im Vorhergehenden das Verhalten der einfach- und zweifach-kohlensauren Alkalien gegen die Auflösungen aller Basen ausführlich erörtert worden. Nur wenige neutralen Salze der Erden und der Metalloxyde werden durch neutrale kohlensaure Alkalien als unlösliche neutrale kohlensaure Salze gefällt. Es sind dies nur die Salze, welche starke Basen enthalten, wie die Salze der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde, des Bleioxyds, des Silberoxyds und selbst des Quecksilberoxyduls, welches letztere freilich sich bald nach seiner Erzeugung zersetzt (S. 175). — Aus den Auflösungen der neutralen Salze der meisten eigentlichen Metalloxyde werden durch neutrale kohlensaure Alkalien basisch-kohlensaure Salze, oder vielmehr Verbindungen von neutralen kohlensauren Salzen mit den Hydraten der Metalloxyde niedergeschlagen. Zu diesen gehören die neutralen Salze der Magnesia, des Manganoxyduls, des Eisenoxyduls, des Zinkoxyds, des Kobaltoxyds, des Nickeloxyds, des Kupferoxyds, des Wismuthoxyds, deren neutrale kohlensaure Salze daher künstlich nicht darzustellen sind, während die meisten derselben in der Natur vorkommen. Wenn man die neutralen Salze dieser Basen durch neutrale kohlensaure Alkalien fällt, so bemerkt man deshalb deutlich ein Brausen von entweichendem Kohlensäuregas, doch nur, wenn man mit nicht zu geringen Mengen arbeitet, und wenn man keinen Ueberschuss des kohlensauren Alkali's hinzugefügt hat, der sich mit der freiwerdenden Kohlensäure verbinden kann. — Aus den Auflösungen der neutralen Salze von solchen Basen, die zu den schwachen gehören, fällen neutrale kohlensaure Alkalien nur reine Metalloxyde, oder vielmehr die Hydrate derselben, welche indessen bisweilen noch sehr geringe Mengen von Kohlensäure enthalten können, von welchen man kaum weifs, ob sie wesentliche Bestandtheile des Niederschlags sind. Zu diesen Salzen gehören die neutralen Salze der Thonerde, des Eisenoxyds, des Uranoxyds, der antimonichten Säure, des Chromoxyds.

Die Niederschläge, welche durch die Auflösungen der kohlensauren Alkalien in den Auflösungen anderer Salze hervorge-

bracht werden, können bisweilen nicht die richtige Farbe und Zusammensetzung haben, wenn sie nämlich nicht rein, sondern wenn sie, wie dies zuweilen der Fall ist, mit den Hydraten der Alkalien verunreinigt sind. Dann ist namentlich die Fällung in einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht weifs, sondern mehr oder weniger bräunlich, und enthält neben dem kohlensauren Silberoxyd auch reines Silberoxyd.

Die Niederschläge der kohlensauren Basen sind gewöhnlich in einem Ueberschuss der Kohlensäure auflöslich, und deshalb wird in den Auflösungen von mehreren der Metalloxydsalze durch zweifach-kohlensaure Alkalien kein Niederschlag erzeugt, wie z. B. in den Auflösungen der Salze der Magnesia (Seite 45). Andere aber gebrauchen eine sehr grofse Menge von freier Kohlensäure, um aufgelöst zu werden.

Alle kohlensauren Salze, die auflöslichen sowohl als die unauflöslichen, werden durch alle Säuren, die im Wasser auflöslich sind, zersetzt, wobei die Kohlensäure gasförmig unter Brausen entweicht. Diese Eigenschaft der kohlensauren Salze ist das leichteste und am meisten charakteristische Erkennungszeichen der Kohlensäure in ihren festen Verbindungen. Wenn ein durch Säuren unter Brausen entwickeltes Gas geruchlos ist, so kann es nur Kohlensäuregas sein, da andere Gase, welche durch Säuren aus festen Verbindungen ausgetrieben werden, entweder stark sauer riechen, wie Chlorwasserstoffgas, oder einen charakteristischen unangenehmen Geruch verbreiten, wie Schwefelwasserstoffgas. Wird das Kohlensäuregas aus seinen Verbindungen durch nicht zu verdünnte Schwefelsäure ausgetrieben, und bringt man einen Glasstab, der mit Ammoniak befeuchtet ist, in die Atmosphäre des Gases, so bemerkt man keine weifsen Nebel. Es unterscheidet sich auch hierdurch die Kohlensäure wesentlich von anderen gasförmigen Säuren, die ebenfalls durch Schwefelsäure unter Brausen ausgetrieben werden können, aber in einer Atmosphäre von Ammoniak weifse Nebel bilden, wie Chlorwasserstoffsäure (S. 23), schweflichte Säure, Salpetersäure, Essigsäure.

Es ist hier zu bemerken, dass manche in der Natur vorkommenden neutralen kohlensauren Salze mit Säuren, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure übergossen, unter gewissen Umständen keine Kohlensäure entwickeln. Es ist dies der Fall, wenn die Säuren, mit denen man sie behandelt, concentrirt sind, und man sie in Stücken, und nicht im gepulverten

Zustande anwendet. Natürliche kohlensaure Baryterde (Witherit) bleibt ganz unverändert, wenn man sie in Stücken in nicht zu verdünnte Säuren legt, so bald man aber Wasser hinzufügt, fängt das Brausen sogleich an. Künstlich dargestellte kohlensaure Baryterde, so wie auch gepulverter Witherit brausen mit Säuren. Das Brausen hört aber nach einiger Zeit auf, und eine völlige Auflösung findet erst beim Zusetzen von Wasser statt. Natürliche kohlensaure Strontianerde (Strontianit) braust nicht mit Chlorwasserstoffsäure und concentrirter Salpetersäure auf, aber mit gewöhnlicher Salpetersäure, und mit jenen Säuren beim Zusetzen von Wasser. Natürliche kohlensaure Kalkerde (Kalkspath, Marmor) braust aber auch mit den genannten concentrirten Säuren und löst sich in ihnen vollständig und leicht auf. Dahingegen brausen Magnesit, Spatheisenstein und Zinkspath in Stücken wenig oder gar nicht mit concentrirten Säuren, wohl aber in Pulver oder beim Zusatz von Wasser; und selbst Dolomit wird in Stücken nur sehr wenig und äufserst langsam von den concentrirten Säuren angegriffen. — Die Ursache, dass durch concentrirte Säuren bei diesen kohlensauren Verbindungen keine Zersetzung erfolgt, ist theils die, dass manche Chlormetalle und salpetersauren Salze in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure sehr schwerlöslich sind, und dass daher, wenn sich eine geringe Menge jener Salze gebildet hat, diese die nicht angegriffenen Stücke überzieht und sie gegen die fernere Einwirkung der Säuren schützt, theils aber auch vielleicht die, dass die in der Natur vorkommenden Verbindungen oft von einer gröfseren Dichtigkeit sind. — Jene Ursache findet namentlich bei der kohlensauren Baryterde (S. 29) und auch bei der kohlensauren Strontianerde (S. 35) statt.

Da bei der Auflösung der kohlensauren Salze in Säuren die Kohlensäure unter Brausen aus der Flüssigkeit entweicht, so verhalten sich diese Salze in ihren Auflösungen natürlich auf eine ganz andere Weise, als andere in Wasser unlösliche Salze, wenn sie in Säuren aufgelöst worden sind. Diese werden gewöhnlich aus ihren sauren Auflösungen durch Ammoniak, welches nur die freie Säure, die die Auflösung bewirkt hat, sättigt, unverändert niedergeschlagen; bei den Auflösungen der kohlensauren Salze kann dies natürlich nicht der Fall sein.

Durchs Glühen verlieren die kohlensauren Salze bis auf die, welche eine sehr starke Base enthalten, vollständig die Kohlensäure. Es sind die neutralen Verbindungen der Kohlensäure mit

den feuerbeständigen Alkalien und mit den alkalischen Erden, welche auch durch starkes Glühen die Kohlensäure nicht fahren lassen. Von letzteren indessen verliert die kohlensaure Kalkerde die Säure schon bei starker Rothgluth; die kohlensaure Strontianerde und besonders die kohlensaure Baryterde verändern sich aber auch in dieser noch nicht, und nur durch starke Weifsgluth kann die Kohlensäure aus ihnen ausgetrieben werden. Das kohlensaure Lithion verliert schon bei Rothgluth einen Theil der Kohlensäure, und greift dadurch den Platintiegel, in welchem der Versuch geschieht, an; neutrales kohlensaures Natron und Kali hingegen behalten bei den höchsten bekannten Temperaturen in Platintiegeln ihre Säure, und verlieren nur dann einen Theil derselben, wenn das Material des Tiegels oder des Gefäfses, in welchem das Salz der hohen Temperatur ausgesetzt wird, auf dasselbe einwirken kann. Die zweifach-kohlensauren Alkalien verlieren schon vor der Rothgluth die Hälfte der Kohlensäure und den Wassergehalt, und verwandeln sich in einfach-kohlensaure Salze.

Kohlensaure Salze, aus welchen, wie aus der kohlensauren Kalkerde, erst bei starker Rothgluth die Säure ausgetrieben werden kann, verlieren dieselbe bei minder hoher Temperatur, wenn das Glühen in einer Atmosphäre von fremden Gasarten geschieht. Leitet man daher Wasserdämpfe über erhitzte kohlensaure Kalkerde, so verwandelt sich diese leicht in reine Kalkerde, und schon durchs Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge kann man kleine Mengen von kohlensaurer Kalkerde in reine Kalkerde verwandeln, wenn man sie nach dem ersten Glühen mit etwas Wasser behandelt, sie dadurch in Hydrat verwandelt, und dieses von Neuem glüht.

Säuren, und wie Säuren wirkende Oxyde, die im Wasser unlöslich sind, wie Thonerde, Beryllerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Zinnoxyd, die Säuren des Antimons, des Titans, des Tantals, des Pelops, des Niobs, des Wolframs, des Kiesels, und die, welche wegen ihrer Unlöslichkeit aus den Auflösungen der kohlensauren Salze die Kohlensäure nicht entwickeln können, treiben dieselbe aus den kohlensauren Alkalien aus, wenn sie mit ihnen gemengt und dann stark geglüht oder geschmolzen werden. Wenn daher kohlensaure Alkalien in Gefäfsen von Porcellan oder Glas geschmolzen werden, so verbindet sich die Kieselsäure und die Thonerde derselben mit den Alkalien, während Kohlensäure verjagt wird.

Wenn die kohlensauren Salze, welche bei hoher Temperatur ihre Kohlensäure nicht, oder nur sehr schwer und nur zum Theil verlieren, mit Kohlenpulver gemengt, geglüht werden, so wird die Kohlensäure in ihnen in Kohlenoxydgas verwandelt, das gasförmig entweicht.

Wird über erhitzte kohlensaure Alkalien Phosphordampf geleitet, so wird die Kohlensäure zu schwarzer Kohle reducirt, und es bildet sich phosphorsaures Alkali.

Die kohleusauren Salze können also von anderen Salzen dadurch sehr gut unterschieden werden, dass, sie mögen auflöslich oder unauflöslich in Wasser sein, sie bei der Behandlung mit in Wasser aufgelösten Säuren unter Brausen das geruchlose Gas von Kohlensäure entwickeln.

LX. Stickstoff (Azot), N.

Der Stickstoff bildet im reinen Zustande ein Gas, das bis jetzt noch nicht in den flüssigen und den festen Aggregatzustand gebracht werden konnte. Das Stickstoffgas ist farblos und geruchlos, und um etwas leichter als atmosphärische Luft. Es kann die Verbrennung verbrennlicher Körper nicht unterhalten; brennende Körper, wenn sie in Stickstoffgas gebracht werden, erlöschen.

Der Stickstoff ist im reinen Zustande ein höchst indifferenter Körper. Er verbindet sich selbst bei hohen Temperaturen nicht mit anderen Substanzen, auch nicht mit Sauerstoff, mit welchem er in der atmosphärischen Luft gemengt ist. Alle seine Verbindungen werden nur mittelbar erzeugt. Das Stickstoffgas ist daher sehr schwer zu erkennen, schwieriger als irgend eine andere Gasart; fast nur durch ein negatives Verhalten gegen Reagentien kann man auf die Gegenwart desselben schliefsen. Es kann weder in der atmosphärischen Luft noch in Sauerstoffgas angezündet werden, wodurch es sich vom Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas unterscheidet. Es verändert nicht das Kalkwasser, wenn es mit demselben geschüttelt wird. Eben so wenig wird es von den Auflösungen anderer starker Basen ab-

sorbirt. Es wird nicht vom Wasser aufgelöst, oder nur in so aufserordentlich geringer Menge, wie andere permanente Gasarten. Eben so wenig löst es sich in Alkohol oder Aether auf. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Stickstoffgas nicht verändert.

Die einzige positive Art und Weise, die Gegenwart des Stickstoffgases zu erkennen, ist die, dass man es mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas mengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet. Es bilden sich dann geringe Spuren von Salpetersäure, deren Gegenwart man leicht durch concentrirte Schwefelsäure und Eisenoxydullösung, wie es weiter unten wird gezeigt werden, erkennen kann. Man macht den Versuch so, dass man Stickstoffgas mit Wasserstoffgas mengt und zu dem Gemenge nach und nach kleine Mengen von Sauerstoffgas setzt, und jedesmal das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet, oder dass man ein Gemenge von Stickstoff- und Sauerstoffgas nach und nach mit kleinen Quantitäten von Wasserstoffgas mengt, und das Gemenge eben so behandelt. Die Verpuffung geschieht in einer Röhre von starkem Glase, die an einem Ende geschlossen, am anderen aber offen ist; neben dem zugeschmolzenen Ende gehen zwei Platindrähte luftdicht durch das Glas, und stehen innerhalb der Röhre sich einander in einer Entfernung von einer oder einigen Linien gegenüber. Die Röhre wird mit Quecksilber gefüllt, und das Gasgemenge hineingeleitet, das man dann durch einen elektrischen Funken entzündet, welcher durch die Drähte geleitet wird, und dies wiederholt man mehrere Male, nachdem man immer vorher kleine Mengen von Sauerstoff- oder von Wasserstoffgas zugeführt hat. Nach den Versuchen spült man den Wasserdampf, der sich an die Wände der Röhre angesetzt hat, mit möglichst wenigem Wasser ab, und findet in der Auflösung die Gegenwart der Salpetersäure auf die weiter unten anzuführende Weise durch concentrirte Schwefelsäure und Eisenoxydullösung.

In der atmosphärischen Luft kann man die Gegenwart des Stickstoffs dadurch leicht finden, dass man über eine Flamme von Wasserstoffgas einen Glascylinder hält, der an einem Ende geschlossen ist. Der sich bildende Wasserdampf, der sich als Thau an die Wände des Cylinders ansetzt, enthält sehr kleine Mengen von Salpetersäure.

Mit Wasserstoff verbunden bildet Stickstoff das Ammoniak, eine farblose Gasart, welche durch Druck zu einer farb-

losen Flüssigkeit condensirt werden kann. Das Ammoniakgas ist weit leichter als atmosphärische Luft (das specif. Gewicht ist 0,591), bläut stark das geröthete Lackmuspapier, auch wenn dasselbe gut getrocknet ist, und hat auch in den kleinsten Mengen den bekannten starken, eigenthümlichen, stechenden Geruch, den auch die Auflösung desselben in Wasser besitzt. Es bildet dichte weifse Nebel mit Chlorwasserstoffgas und anderen gasförmigen und flüchtigen Säuren. Die Flamme eines brennenden Körpers erlischt in demselben, nimmt aber vor dem Erlöschen auf einen Augenblick eine gelbliche Farbe an. Es wird durch den elektrischen Funken und durch starke Hitze zum Theil in Stickstoff- und in Wasserstoffgas zerlegt.

Das trockene Ammoniakgas wird von vielen wasserfreien Salzen und Chlormetallen, oft mit grofser Begierde, absorbirt, und bildet mit ihnen Verbindungen, aus denen meistentheils durch eine gelinde Erwärmung, oft auch schon durch den blofsen Zutritt der Luft, das Ammoniak wieder ausgetrieben wird. Man kann daher das feuchte Ammoniakgas nicht durch geschmolzenes Chlorcalcium, mit welchem es sich verbindet, trocknen, sondern nur durch Kalihydrat oder durch reine Kalkerde.

Das Ammoniakgas wird in sehr grofser Menge vom Wasser, auch vom Alkohol aufgelöst. Die wässerige Auflösung, welche sich wie die Auflösung eines starken Alkali's verhält, riecht wie das Ammoniak. Ihr Verhalten gegen Reagentien ist nicht nur Seite 21 ausführlich erörtert worden, sondern da es selbst ein unentbehrliches Reagens ist, so ist auch das Verhalten aller Basen und der meisten Säuren gegen dasselbe umständlich im Vorhergehenden beschrieben.

Stickstoffoxydul, $N + O$.

Diese niedrigste Oxydationsstufe des Stickstoffs ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch starken Druck zu einer dünnflüssigen Flüssigkeit, und durch Verdunstung derselben zu einer farblosen krystallinischen Masse gebracht werden kann. Vom Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst, und ertheilt demselben einen schwach süfslichen Geschmack. Vom Alkohol wird es in etwas gröfserer Menge aufgenommen.

Bei Berührung mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft verändert es sich nicht, und giebt bei Berührung mit der-

selben keine gelbrothen Dämpfe. Es verändert Lackmuspapier und andere Reagenspapiere nicht. Von Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und von Eisenoxydulsalzen wird es nicht absorbirt.

Das Gas ist nicht brennbar; aber ein Licht brennt darin lebhafter als in der atmosphärischen Luft. Ein angezündeter Holzspahn brennt in dem Gase lebhafter als in der Luft, und eben so lebhaft wie in Sauerstoffgas; ein glimmender Spahn entzündet sich darin. Schwefel, der an der atmosphärischen Luft zum Brennen mit schwacher Flamme gebracht worden ist, erlöscht im Stickstoffoxydulgase; brennt er aber mit lebhafter Flamme, so fährt er fort zu brennen, aber die Flamme wird gelblichroth. Phosphor, den man brennend in Stickstoffoxydulgas bringt, fährt fort mit sehr lebhafter Flamme wie im Sauerstoffgase zu brennen; er kann aber nicht im Stickstoffoxydulgase angezündet werden, wenn man ihn darin mit heifsen Körpern berührt.

Wird das Gas mit Wasserstoffgas gemengt, so verbrennt das Gemenge angezündet mit starkem Knall. — Ueber stark glühendes metallisches Kupfer geleitet, oxydirt es dasselbe, und reines Stickstoffgas entweicht.

Stickstoffoxyd (Salpetergas), $\text{N} + 2\text{O}$.

Dieses Oxyd, welches bei der Auflösung der meisten Metalle in mäfsig verdünnter Salpetersäure entsteht, ist ein farbloses Gas. Beim völligen Ausschluss der Luft verändert es die Reagenspapiere nicht. Ganz luftfreies Wasser löst höchst wenig von dem Gase auf, lufthaltiges mehr.

Bei Berührung mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas bildet das Stickstoffoxydgas sogleich braunrothe Dämpfe und verwandelt sich in salpetrichte Säure. Dies ist die ausgezeichnetste Eigenschaft desselben, durch welche es auch leicht von allen anderen, namentlich von allen anderen farblosen Gasarten unterschieden werden kann.

Leitet man Stickstoffoxydgas über sehr stark glühendes metallisches Kupfer, so oxydirt es dasselbe und es wird reines Stickstoffgas gebildet.

Das Stickstoffoxydgas wird von concentrirter Salpetersäure absorbirt, und diese nach der verschiedenen Menge desselben grün und endlich braunroth gefärbt. Auch mit wasserfreier

Schwefelsäure verbindet es sich, und von concentrirter englischer Schwefelsäure wird es in sehr grofser Menge absorbirt; es bildet sich dadurch zuerst ein krystallinischer Anflug an den Wänden des Gefäfses, der beim Umschütteln verschwindet, dann wird die Säure schwach blau und darauf dunkelblau gefärbt, ohne dass dabei eine bemerkbare Erhöhung der Temperatur stattfindet. Durch fortgesetztes Hineinleiten des Gases wird endlich eine feste weifse krystallinische Masse gebildet, die bei geringer Hitze ohne Zersetzung schmilzt, aber beim Erkalten wieder erstarrt. Sie löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure auf. Wird die Auflösung der Destillation unterworfen, so geht zuerst überschüssige Schwefelsäure über, und zuletzt destillirt die concentrirte Auflösung des schwefelsauren Stickstoffoxyds in Schwefelsäure über, die mehrmals unzersetzt umdestillirt werden kann.

Die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds wird nicht durch Stickstoffoxydgas verändert; eben so wenig die anderer Metalloxydsalze. Nur die Auflösungen der Eisenoxydulsalze machen eine höchst bemerkenswerthe Ausnahme. Sie nehmen Stickstoffoxydgas in sehr grofser Menge auf, und färben sich dadurch dunkelschwarzbraun. Zuerst ist die Färbung braun, durch mehr absorbirtes Stickstoffoxydgas wird aber die Auflösung so dunkel gefärbt, dass sie ganz undurchsichtig erscheint, ohne jedoch einen Niederschlag abzusetzen.

In der dunkel gefärbten Auflösung des Stickstoffoxyds in Eisenoxydullösungen bringt eine Auflösung von Kalihydrat und Ammoniak einen dicken voluminösen Niederschlag von ganz schwarzer Farbe hervor, der Eisenoxydul und Stickstoffoxyd enthält; er oxydirt sich indessen sehr bald zu Eisenoxydhydrat, und wird rothbraun. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür erzeugt in der Auflösung, in geringer Menge hinzugefügt, einen grünen, in gröfserer Menge einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau. In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch die dunkelschwarze Auflösung eine Reduction des Silbers, wie durch reine Eisenoxydulsalze (S. 118) aber zweifach-oxalsaures Kali erzeugt in derselben keinen gelben Niederschlag von oxalsaurem Eisenoxydul.

Wird die dunkelschwarze Auflösung gekocht, so wird darin das Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt, das durch längeres Kochen gefällt wird, besonders wenn man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat (S. 122).

Die Auflösungen aller Eisenoxydulsalze absorbiren das Stickstoffgas auf gleiche Weise, und werden alle gleich dunkelschwarz gefärbt. Dasselbe ist auch der Fall bei den Haloïdsalzen des Eisens, die dem Eisenoxydul analog zusammengesetzt sind, wie bei dem Eisenchlorür. Nur die Auflösung des Kaliumeisencyanürs macht hiervon eine Ansnahme; sie wird nicht gefärbt, wie lange man auch das Stickstoffoxydgas durch dieselbe hindurchleitet.

Das Stickstoffoxydgas ist nicht brennbar; wenn es aber mit brennbaren Gasarten gemengt ist, so verbrennen diese mit lebhafterer Flamme, wenn sie angezündet werden. Angezündeter Phosphor brennt in dem Stickstoffgase mit so lebhafter Flamme, wie im Sauerstoffgase; aber angezündeter Schwefel erlischt darin.

Das Stickstoffoxydgas kann also sehr leicht durch seine ausgezeichnete Eigenschaft, in Berührung mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas braunrothe Dämpfe zu erzeugen, erkannt werden. Diese Eigenschaft ist für dasselbe charakteristischer, als die, die Auflösungen der Eisenoxydulsalze dunkelschwarz zu färben, da auch die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs ein ähnliches Verhalten zeigen können.

Salpetrichte Säure, $\text{N} + 3\text{O}$.

Im reinen Zustande ist die salpetrichte Säure schwer darzustellen; sie ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein dunkelgelbrothes Gas, und kann nur durch starke Kälte zu einer dunkelgrünen oder indigblauen Flüssigkeit condensirt werden. Sie löst sich bei niedriger Temperatur (unter 0°) unzersetzt in wenigem Wasser auf; aber bei einer Temperatur über dem Frostpunkt wird sie gröfstentheils zersetzt; es entwickelt sich mit Brausen Stickstoffoxydgas, das bei Berührung mit der Luft braunrothe Dämpfe bildet, und es bleibt Salpetersäure zurück, welche aber noch kleine Mengen von salpetrichter Säure zurückbehält, die erst nach langer Zeit in der Flüssigkeit zersetzt werden.

Die Dämpfe der salpetrichten Säure, wenn sie über sehr stark glühendes metallisches Kupfer geleitet werden, oxydiren dasselbe, während sich reines Stickstoffgas bildet.

Die salpetrichte Säure kann eben so wenig mit Basen, namentlich wenn diese in vielem Wasser aufgelöst sind, zu sal-

petrichtsauren Salzen verbunden werden, als mit Wasser. Nur sehr concentrirte Auflösungen der Hydrate der Alkalien scheinen sich, wenigstens gröfstentheils, mit der salpetrichten Säure unzersetzt zu verbinden, aber dennoch enthält die Verbindung neben der salpetrichten Säure auch Salpetersäure. Die salpetrichtsauren Salze lassen sich im Zustande der völligen Reinheit nur auf Umwegen, namentlich aus dem salpetrichtsauren Silberoxyde darstellen.

Von den salpetrichtsauren Salzen sind nicht nur die alkalischen auflöslich, sondern auch die meisten der Metalloxyde. Sie entwickeln, mit wässerigen Säuren, namentlich mit verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen, beim Zutritt der Luft gelbrothe Dämpfe. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie nicht Chlor, sondern an der Luft salpetrichte Säure; es erfolgt deshalb, wenn nicht Salpetersäure zugleich zugegen ist, durch das Gemenge die Auflösung des ächten Blattgoldes nicht, wenigstens nicht leicht, und nur in geringer Menge. Mit Essigsäure behandelt, werden aus ihnen in der Kälte keine gelbrothen Dämpfe ausgetrieben; dies geschieht erst beim Erwärmen, und auch dann nur in einem geringen Maafse.

Behandelt man aber die salpetrichtsauren Salze, oder ihre concentrirten Auflösungen beim Ausschluss der Luft mit verdünnter Schwefelsäure, so ist das Gas, das durch die Säure aus ihnen entbunden wird, vollkommen farblos, und besteht aus Stickstoffoxydgas, das sich nur erst in gelbrothe Dämpfe verwandelt, wenn es in Berührung mit der Luft kommt.

Die Auflösung der salpetrichtsauren Salze, namentlich die des Kali- oder Natronsalzes verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Die Auflösung von übermangansaurem Kali wird von ihnen nicht verändert, oder erst nach längerer Zeit; so wie man aber Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, findet sogleich eine Entfärbung statt. Jede Salpetersäure, welche auch nur eine höchst kleine Menge von salpetrichter Säure enthält, veranlasst sogleich die Entfärbung des rothen übermangansauren Kali's (S. 91).

Die gelbe Farbe einer Auflösung des neutralen chromsauren Kali's wird durch die Auflösungen der salpetrichtsauren Alkalien nicht verändert. Setzt man indessen zu der Flüssigkeit alsdann Salpetersäure, so wird sie zuerst, wie durch jede andere Säure, oranienroth, dann aber, wenn eine nicht zu

geringe Menge des salpetrichtsauren Salzes angewandt worden war, dunkelbraun, darauf grünblau und endlich blau (S. 355).

In der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes wird sogleich eine tief dunkel schwarzbraune Färbung hervorgebracht, wie durch die Einwirkung des Stickstoffoxydgases auf dieselben (S. 649). Nach und nach entfärbt sich die Flüssigkeit, und lässt einen rothbraunen Absatz von einem basischen Eisenoxydsalz fallen. — Die Auflösungen aller neutralen salpetrichtsauren Salze schwärzen die Auflösungen der Eisenoxydulsalze, wodurch sie sich wesentlich von den salpetersauren Salzen unterscheiden.

Aus einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, sie mag neutral oder basisch sein, wird sogleich das Quecksilber reducirt; die Flüssigkeit wird zuerst grau, nach und nach senkt sich das Metall und nimmt einen kleinen Raum ein.

Auflösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und von Quecksilberchlorid erleiden keine Veränderung.

In einer Auflösung von Goldchlorid wird durch die Auflösungen der salpetrichtsauren Alkalien das Gold reducirt, und metallisch als braunes Pulver abgeschieden.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird ein starker weifser Niederschlag von salpetrichtsaurem Silberoxyd hervorgebracht. Enthält das salpetrichtsaure Alkali mehr oder weniger freies Alkali, so ist derselbe durch zugleich gefälltes Silberoxyd mehr oder weniger bräunlich gefärbt. — Das salpetrichtsaure Silberoxyd ist in sehr vielem Wasser, besonders beim Erwärmen, auflöslich; auch in einem Ueberschuss des salpetrichtsauren Alkali's löst es sich auf.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird nicht gefällt, aber dunkelgrün gefärbt.

Auch in einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird kein Niederschlag hervorgebracht; sie wird aber gelb gefärbt.

In einer Auflösung eines Kobaltoxydsalzes wird sowohl durch salpetrichtsaures Kali als auch durch salpetrichtsaures Natron anfangs keine Fällung bewirkt; nach und nach aber bildet sich ein gelber Niederschlag, und der gröfste Theil des Kobaltoxyds wird gefällt, so dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nur höchst schwach röthlich gefärbt bleibt. Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen in Salpetersäure und in verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von rothbrau-

nen Dämpfen auf; in Chlorwasserstoffsäure hingegen löst er sich anfangs nicht; durch längeres Erhitzen aber bildet sich eine grüne Auflösung, die durchs Verdünnen mit Wasser, wie bei allen Kobaltauflösungen, die freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, roth wird (S. 102).

In der Auflösung eines Nickeloxydsalzes wird durch salpetrichtsaures Alkali auch nach langem Stehen keine Fällung bewirkt. Entsteht dennoch dadurch nach längerer Zeit ein geringer gelber Niederschlag, so rührt dieser von einem geringen Kobaltgehalt in dem angewandten Nickelsalze her. Auch Auflösungen anderer Metalloxydsalze, wie die des Manganoxyduls, des Zinkoxyds, der Magnesia werden durch die salpetrichtsauren Alkalien nicht gefällt oder verändert.

Die salpetrichtsauren Salze werden durchs Glühen zerstört. Werden sie mit leicht oxydirbaren Körpern gemengt, wie z. B. mit Kohlenpulver, so verpuffen diese, wenn die Salze nicht zugleich auch Salpetersäure enthalten, in den meisten Fällen nicht, wenigstens nicht mit solcher Heftigkeit, wie dies beim Glühen von Gemengen oxydirbarer Substanzen mit salpetersauren Salzen der Fall ist.

Die salpetrichtsauren Salze können also besonders dadurch leicht erkannt werden, dass sie in der Kälte, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, an der Luft gelbrothe Dämpfe entwickeln.

Untersalpetersäure (salpetrichte Salpetersäure, salpetersaures Stickstoffoxyd) $N + 4O$ ($\dddot{N} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ oder $\ddot{N} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$).

Im reinen, ganz wasserfreien Zustande bildet diese Verbindung farblose Krystalle, die aber nur bei sehr starker Kälte (bei — 20°) bestehen können. Ueber dieser Temperatur ist sie eine Flüssigkeit, die unter dem Frostpunkt gelb erscheint; über demselben und bei gewöhnlicher Temperatur ist sie roth; starke rothe Dämpfe ausstofsend. Mit einer kleinen Menge Wasser vermischt, zerlegt sie sich noch nicht; aber mit gröfseren Mengen fängt sie an sich zu zerlegen. Es entwickelt sich Stickstoffoxydgas aus der Flüssigkeit und dieselbe fängt an ihre Farbe zu verändern. Sie wird zuerst rothgelb, dann gelb, grün, blaugrün, und bei noch gröfseren Mengen von hinzugesetztem Was-

ser endlich farblos; dabei wird bei jedem neuen Zusatz von Wasser Stickstoffoxydgas von Neuem entbunden. Die farblose Säure besteht dann aus Salpetersäure, die nur noch sehr kleine Mengen von salpetrichter Säure enthält, und daher die Auflösung des übermangansauren Kali's entfärbt (S. 651). Durch Aufkochen kann die zurückgebliebene salpetrichte Säure theils zersetzt, theils ausgetrieben werden. Die Farbenveränderungen, welche durch Wasser entstehen, rühren offenbar von Ausscheidung von salpetrichter Säure her, welche bei stärkerem Zusatz von Wasser in Salpetersäure und in Stickstoffoxyd zersetzt wird (Seite 650).

Auf ähnliche Weise wie Wasser verhalten sich die wässerigen Auflösungen der Basen, namentlich der Alkalien gegen die Untersalpetersäure. Sie werden im concentrirten Zustande durch diese in salpetersaure und in salpetrichtsaure Salze verwandelt; durch verdünnte Auflösungen entstehen fast nur salpetersaure Verbindungen unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas.

Die Untersalpetersäure ist in der rauchenden rothen Salpetersäure enthalten, und ist eine Auflösung derselben in Salpetersäure. Die rothe rauchende Säure zeigt gegen Wasser und gegen Basen dasselbe Verhalten wie die reine Verbindung.

Salpetersäure, $\text{N} + 5\text{O}$.

Im wasserfreien Zustande ist sie fast noch unbekannt. Mit der geringsten Menge von Wasser verbunden, bildet sie eine wasserhelle Flüssigkeit; gewöhnlich indessen hat sie in dem Zustande der gröfsten Concentration einen schwachen Stich ins Gelbliche, was von einer sehr geringen Beimengung von salpetrichter Säure herrührt. Durch gelindes Erhitzen verliert sich zwar die gelbliche Färbung; die Säure erhält aber dann ein etwas geringeres specif. Gewicht. Sie stöfst bei Berührung mit der Luft einen starken Dampf aus, und kocht schon bei $+ 86^{0}$C. Wird sie der Destillation unterworfen, so erleidet sie zum Theil eine Zersetzung; sie färbt sich gelb durch Bildung von salpetrichter Säure. Auch schon wenn die concentrirteste Salpetersäure von farbloser Beschaffenheit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, färbt sie sich durch entstehende salpetrichte Säure gelb. Es entwickelt sich hierbei immer Sauerstoffgas. Leitet man die Dämpfe der Salpetersäure durch ein erhitztes Porcellanrohr, so wird ein bedeutender Theil derselben in salpetrichte

Säure und in Sauerstoffgas zerlegt, und steigert man die Hitze bis zum Weifsglühen, so verwandelt sie sich gänzlich in Stickstoffgas und in Sauerstoffgas. Werden die Dämpfe über stark glühendes metallisches Kupfer geleitet, so wird dassèlbe oxydirt, während Stickstoffgas entweicht. Durch eine sehr bedeutende Kälte erstarrt die concentrirteste Salpetersäure.

Die Salpetersäure im concentrirten Zustande hat eine grofse Neigung Wasser anzuziehen, und dasselbe anderen Körpern zu entziehen. Durch Verdünnung mit Wasser entsteht Wärme, und eine gelbliche Säure wird dadurch entfärbt. Der Kochpunkt der mehr wasserhaltigen Säure ist bedeutend höher, als der der concentrirtesten; er steigt bis zu 120° — 123° C. Die wasserhaltigere Säure ist weit beständiger; bei einer gehörigen Verdünnung raucht sie nicht an der Luft und wird weder durch Destillation noch durch die Einwirkung des Sonnenlichts zersetzt. Die Salpetersäure von dem specif. Gewicht 1,2 wird am meisten bei den chemischen Untersuchungen angewandt.

Die Salpetersäure röthet das Lackmuspapier auch beim Erwärmen, ohne es später zu bleichen, wodurch sie sich von manchen anderen leicht oxydirenden Säuren, namentlich von der Chlorsäure unterscheidet.

Von concentrirter Schwefelsäure wird eine verdünnte Salpetersäure nicht zersetzt. Es wird derselben dadurch nur Wasser entzogen, und wenn das Gemenge einer gelinden Destillation unterworfen wird, so erhält man eine starke Salpetersäure. Werden aber beide Säuren im concentrirten Zustande der Destillation unterworfen, so wird die Salpetersäure zersetzt, und destillirt, durch salpetrichte Säure gelb oder roth gefärbt, über.

Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zersetzen einander. Nur im verdünnten Zustande und dann nur bei gewöhnlicher Temperatur können beide neben einander unzersetzt bestehen, und nur aus solcher verdünnten Säure kann die ganze Menge der Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber abgeschieden werden. Bei erhöhter Temperatur bildet sich in der Mengung beider Säuren Chlor oder niedrige Oxydationsstufen des Chlors, und sie wird gelblich gefärbt. Eine solche Mengung, wie sie in dem sogenannten Königswasser enthalten ist, löst solche Metalle auf, die sowohl der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure als der Salpetersäure für sich widerstehen, wie z. B. Gold und Platin. —

Sehr concentrirte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich gegenseitig schon bei gewöhnlicher Temperatur, und durch gelinde Hitze kann die ganze Menge der Chlorwasserstoffsäure aus der Mengung als Chlor verjagt oder abdestillirt werden, was bei verdünnten Säuren nicht der Fall ist. Entwickelt man eine sehr starke Salpetersäure aus einem sehr chlorhaltigen salpetersauren Alkali durch concentrirte Schwefelsäure, so enthält dieselbe nur sehr geringe Spuren von Chlorwasserstoffsäure und giebt nach der Verdünnung mit Wasser gewöhnlich nur eine höchst geringe Opalisirung mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Die Salpetersäure oxydirt die meisten Substanzen, welche überhaupt einer Oxydation fähig sind, die unorganischen sowohl als auch die organischen. In den meisten Fällen wird die Salpetersäure dabei zu Stickstoffoxyd reducirt, welches als Gas entweicht und bei Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet; in einigen wenigen Fällen verwandelt sich indessen die Salpetersäure in Stickstoffoxydulgas und in anderen in salpetrichte Säure und in Untersalpetersäure.

Die Salpetersäure oxydirt die meisten Metalle; die entstandenen Oxyde verbinden sich mit der noch nicht zersetzten Säure, und da alle salpetersauren Salze auflöslich sind, so lösen sich auch die meisten Metalle in der Salpetersäure auf, besonders wenn sie damit erwärmt werden. Es entwickelt sich bei der Auflösung in den meisten Fällen Stickstoffoxydgas; durch Eisen, Zink, Zinn und einige andere Metalle wird vermittelst sehr verdünnter Salpetersäure Stickstoffoxydulgas entbunden; bei etwas concentrirter Säure und Erhitzung entwickelt sich oft auch Stickstoffgas neben Stickstoffoxydul und Stickstoffoxyd. Auch salpetrichte Säure kann sich bei der Auflösung einiger Metalle bilden, und dann findet oft gar keine Gasentwickelung statt, wie dies oft bei Behandlung des Silbers und des Palladiums mit Salpetersäure in der Kälte der Fall ist. Die Oxydation der Metalle durch Salpetersäure ist häufig auch mit der Bildung von Ammoniak begleitet, dessen Gegenwart man in der salpetersauren Auflösung indessen erst erkennen kann, wenn man sie mit einer starken Base übersättigt.

Nur einige wenige entstandene Metalloxyde widerstehen der Auflösung in der unzersetzten überschüssigen Salpetersäure, wie Zinnoxyd (S. 239), antimonichte Säure und Antimonsäure (S. 258), selbst auch arsenichte Säure (S. 360) und tellurichte Säure (S. 411).

Die Metalle dieser Oxyde oxydiren sich zwar, und oft mit grofser Heftigkeit, wenn sie mit Salpetersäure behandelt werden, aber die unzersetzte Säure löst die entstandenen Oxyde entweder gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge auf.

Einige Metalle werden durch Salpetersäure, selbst beim Erhitzen, nicht im mindesten oxydirt und aufgelöst, namentlich Platin (S. 194), Rhodium (S. 207), Iridium (S. 212), Gold (S. 233), Titan, doch nur wenn dasselbe im dichten Zustande in Krystallform mit Salpetersäure behandelt wird (S. 277), Tantal (S. 288), Pelop (S. 298), Niob (S. 306), Chrom, doch nur im höchsten Zustande der Dichtigkeit (S. 344). Von diesen werden Rhodium, Iridium, Titan im dichten Zustande, Tantal, Pelop, Niob und Chrom im dichten Zustande, selbst durch Königswasser nicht angegriffen, in welchem aber Platin und Gold auflöslich sind.

Von der concentrirtesten Salpetersäure werden viele Metalle, namentlich Kupfer, Zinn und Eisen nicht angegriffen, aber nur wenn dieselbe rein ist und keine salpetrichte Säure enthält. Fügt man Wasser hinzu, so findet die Zerlegung statt. Zink und einige andere Metalle werden schon von der concentrirtesten Säure angegriffen.

Die meisten metallischen Oxyde werden von der Salpetersäure ohne Zersetzung aufgelöst, wenn sie keiner höheren Oxydation leicht fähig sind. Im Allgemeinen wählt man indessen bei Analysen zur Auflösung der metallischen Oxyde lieber Chlorwasserstoffsäure als Salpetersäure, weil erstere in den meisten Fällen leichter entfernt werden kann, als letztere. Nur wenn solche Oxyde vorhanden sind, die mit der Chlorwasserstoffsäure unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen bilden, wie Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, wendet man zur Auflösung die Salpetersäure an.

Holzkohle wird von Salpetersäure oxydirt. Glühende Holzkohle auf die concentrirteste Salpetersäure geworfen, brennt mit Heftigkeit fort, und zwar mit vermehrtem Glanze. Verdünnte Salpetersäure oxydirt aber Holzkohle, so wie Schwefel und Selen erst bei erhöhter Temperatur. Diamant und auch Graphit werden von keiner Modification der Salpetersäure angegriffen. Die organischen Stoffe werden fast alle von concentrirter und von verdünnter Salpetersäure zersetzt. Die meisten, sie mögen stickstofffrei oder stickstoffhaltig sein, liefern endlich durch die Oxydation mit Salpetersäure, neben Kohlensäure, Oxalsäure. Oft wird dabei die Salpetersäure nur bis zur Untersalpetersäure re-

ducirt, die neben Kohlensäure gasförmig entweicht. Viele organische Substanzen werden, wenn sie mit weniger Salpetersäure behandelt werden, als zu ihrer vollständigen Oxydation erforderlich ist, charakteristisch gelb gefärbt, wie z. B. die Haut des menschlichen Körpers. Eben so werden auch die Korkstöpsel der Flaschen, in welchen Salpetersäure aufbewahrt wird, gelb gefärbt und zerfressen.

Die Salpetersäure bildet mit allen Basen auflösliche Salze, und kann daher aus ihren Auflösungen durch Auflösungen anderer Salze nicht gefällt werden. Nur einige wenige, oben S. 656 angeführte Oxyde lösen sich nicht in ihr auf. Man kann daher die Salpetersäure, wenn sie mit sehr vielem Wasser verdünnt ist, so wie in den Auflösungen der salpetersauren Salze oft schwerer als andere Säuren entdecken. Einige basisch-salpetersauren Salze sind im Wasser unlöslich; sie lösen sich aber in hinzugefügter freier Säure auf.

Das sicherste und zuverlässigste Erkennungsmittel selbst für kleine Mengen der Salpetersäure besteht in dem Verhalten dieser Säure gegen Eisenoxydulsalze. Wird Salpetersäure mit der Auflösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. mit schwefelsaurem Eisenoxydul, vermischt, so färbt sich besonders bei gelindem Erhitzen die Flüssigkeit schwarz. In der Kälte geschieht dies entweder gar nicht, oder erst nach sehr langer Zeit. Es wird durch das Eisenoxydul die Salpetersäure zu Stickstoffoxyd reducirt, das sich in der Auflösung des überschüssigen Eisenoxydulsalzes auflöst, und demselben eine schwarze Farbe mittheilt (S. 649). Ist daher das Eisenoxydulsalz nicht im Ueberschuss vorhanden, so erzeugt sich keine schwarze Färbung, und die ganze Menge des Oxyduls wird in Oxyd verwandelt, dessen Auflösung Stickstoffoxyd nicht aufzulösen vermag, welches daher gasförmig entweicht, und bei Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet. — Ist aber die Salpetersäure sehr verdünnt, und in zu geringer Menge vorhanden, so entsteht, selbst beim Erhitzen, die schwarze Färbung entweder gar nicht, oder sie zeigt sich undeutlich und nur sehr zweideutig.

Die Auflösungen der neutralen salpetersauren Salze bringen, mit den Auflösungen des schwefelsauren Eisenoxyduls oder anderer Eisenoxydulsalze vermischt, nie eine schwarze Farbe hervor, und hierdurch unterscheiden sie sich wesentlich von den Auflösungen der neutralen salpetrichtsauren Salze, von denen die geringste Menge sogleich die tiefste Schwärzung der Eisenoxy-

dulauflösungen bewirkt (S. 652). Nur wenn zu den Auflösungen der salpetersauren Salze Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden war, so wird, namentlich beim Erhitzen, eine schwarze Färbung in Eisenoxydulauflösungen hervorgebracht.

Die schwarze Färbung einer Eisenoxydulauflösung erfolgt aufser durch Salpetersäure auch durch alle anderen Oxydationsstufen des Stickstoffs, das Stickstoffoxydul ausgenommen, und durch diese noch leichter und sicherer als durch Salpetersäure.

Obgleich nun die Schwärzung einer Eisenoxydulauflösung das untrüglichste Erkennungszeichen für die Salpetersäure oder eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffs ist, so ist es doch leicht möglich, sehr kleine Mengen von Salpetersäure im verdünnten Zustande, und in verdünnten Auflösungen salpetersaurer Salze, zu übersehen, wenn man sie, mit einer freien Säure versetzt, mit einer Eisenoxydulauflösung prüft. Denn oft wird die Eisenoxydulauflösung nur so schwach gefärbt, dass man nicht mit Sicherheit auf die Gegenwart der Salpetersäure schliefsen kann.

Um aber die kleinste Spur von Salpetersäure aufzufinden, verfährt man auf folgende Weise: Man fügt zu der Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthalten soll, concentrirte Schwefelsäure, aber dem Volumen nach nicht weniger als die Hälfte der zu untersuchenden Flüssigkeit; besser ist es, ein gleiches Volumen und bei sehr kleinen Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit noch mehr davon anzuwenden. Nach dem Erkalten setzt man etwas von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von einem anderen Eisenoxydulsalze hinzu. Bei nur irgend bedeutenderen Mengen von Salpetersäure färbt sich nach dem Umschütteln das Ganze tief schwarz. Wenn man zu wenig von der Eisenoxydulauflösung hinzugefügt hat, verschwindet die schwarze Farbe unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, das bei Berührung mit der Luft rothe Dämpfe bildet. Ein Anfänger kann daher bei dieser Probe gerade gröfsere Mengen von Salpetersäure leichter übersehen, als kleinere. Es ist daher besser, nach dem vorsichtigen Zusetzen der Eisenoxydullösung das Ganze nicht durch Schütteln zu mengen, sondern ruhig stehen zu lassen, und nicht zu wenig von der Eisenoxydullösung hinzuzufügen. Sind kleine Mengen von Salpetersäure vorhanden, so färbt sich das Ganze nicht schwarz, sondern rothbraun, und bei noch kleineren Mengen purpurroth, aber in diesem Falle kann man über-

zeugt sein, dass von der Salpetersäure nur höchst geringe Spuren vorhanden sind. Man darf dann auch nicht den Erfolg sogleich beurtheilen, sondern muss, nach vorsichtiger Hinzufügung der Eisenoxydullösung, ohne umzuschütteln das Ganze ruhig stehen lassen. Nach einiger Zeit fängt an der Gränze der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit und der Eisenoxydullösung eine purpurrothe Zone sich zu bilden an, welche sich allmälig vergröfsert, und endlich färbt sich die ganze schwefelsäurehaltige Flüssigkeit purpur- oder rosenroth.

Diese Probe auf Salpetersäure, welche zuerst Richemont angegeben hat, ist von einer äufserst grofsen Empfindlichkeit. Sie gründet sich darauf, dass, so wie sich etwas von der Salpetersäure von der Eisenoxydullösung zu Stickstoffoxyd reducirt, dieses von der concentrirten Schwefelsäure festgehalten wird und nicht sogleich entweichen kann, sondern sich in der überschüssigen Eisenoxydullösung löst.

Es ist indessen nöthig, besonders bei nur geringen Mengen von Salpetersäure, den Versuch gerade so anzustellen, wie er beschrieben worden ist, und namentlich nicht die Reihefolge der Stoffe, welche mit einander verbunden werden, zu ändern. So darf man nicht die concentrirte Schwefelsäure zuerst mit dem schwefelsauren Eisenoxydul (welches in jener unlöslich ist, und daher aus einer sehr concentrirten Lösung ausgeschieden werden kann) mengen, und dann die Flüssigkeit, in welcher man Salpetersäure auffinden will, hinzufügen. Man würde dann häufig keine schwarze oder purpurrothe Färbung der Flüssigkeit bewirken können.

Obgleich nun diese Probe unzweideutiger als irgend eine andere die Gegenwart der Salpetersäure anzeigt, so ist doch hierbei zu bemerken, dass auch Verbindungen, welche niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs enthalten (Stickstoffoxydul ausgenommen), dieselbe Reaction zeigen, und zwar noch schneller, als die Salpetersäure selbst. Aber aufser diesen kann durch die Gegenwart irgend einer anderen Substanz eine schwarze Färbung einer Eisenoxydullösung nicht bewirkt werden.

Diese Methode, die Gegenwart der Salpetersäure aufzufinden, ist von allen die zweckmäfsigste, und kann in allen Fällen angewendet werden. Nur dann, wenn man in einem unlöslichen Metalloxyde, z. B. im Quecksilberoxyd, eine geringe Spur von Salpetersäure, die man auffinden will, vermuthet, muss man dasselbe nicht in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die Auf-

lösung mit Schwefelsäure mengen, um durch Hinzutröpfelung von Eisenoxydullösung eine schwarze Farbe zu erhalten. Man erhält diese bei der angewandten grofsen Menge von Chlorwasserstoffsäure entweder gar nicht, oder sehr zweideutig. Eben so wenig darf man unlösliche basisch-salpetersaure Salze in Chlorwasserstoffsäure auflösen, um durch Eisenoxydullösung die Salpetersäure zu finden. Man muss in diesen Fällen das unlösliche Oxyd mit einer nicht sehr grofsen Menge einer Auflösung von Kalihydrat kochen oder digeriren, wodurch man die Salpetersäure, auch wenn sie in äufserst geringer Menge vorhanden sein sollte, auszieht. Nach dem Filtriren vermischt man vorsichtig die alkalische Auflösung mit einem grofsen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, setzt nach dem Erkalten Eisenoxydulauflösung hinzu, und erhält nun, je nach der Menge der ausgezogenen Salpetersäure eine schwarze oder purpurrothe Färbung.

Andere Methoden zur Entdeckung der Salpetersäure sind folgende:

Man mengt die Verbindung, in welcher man Salpetersäure vermuthet, mit etwas Kohlenpulver und darauf mit Kalihydrat, oder, da das Mengen mit dem letzteren, weil es leicht Feuchtigkeit anzieht, mit einigen Unannehmlichkeiten verknüpft ist, so wendet man besser statt des Kalihydrats den sogenannten gepulverten Natron-Kalk an, welchen man auf die Weise bereitet hat, dass man zwei Theile reine Kalkerde (gebrannten Carrarischen Marmor) mit einer Auflösung von einem Theile Natronhydrat löscht, das Ganze in einem Tiegel bis zum schwachen Glühen erhitzt, und die noch warme Masse zu einem ziemlich feinen Pulver reibt, worauf man sie in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt.

Erhitzt man darauf das Gemenge der auf Salpetersäure zu untersuchenden Verbindung mit Kohlenpulver und Natron-Kalk in einem trockenen Reagensglase über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Glühen, so entwickelt sich aus dem Gemenge Ammoniak, das in gröfseren Quantitäten an dem Geruch, und in kleineren an den Nebeln erkannt werden kann, die ein mit Chlorwasserstoffsäure benetzter Glasstab bildet, der in den oberen Theil des Reagensglases gebracht wird.

Will man sicherer noch auf diese Weise das Ammoniak erkennen, so erhitzt man das Gemenge in einer kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen. Das mit dem Ammoniak sich ent-

bindende Wasser, das Ammoniak enthält, sammelt sich dann in der Vorlage. Hat man in diese etwas Chlorwasserstoffsäure gebracht, so bilden sich in derselben starke Nebel und es erzeugt sich Chlorammonium, in welchem die Gegenwart des Ammoniaks, von dem man auf die der Salpetersäure schliefst, leicht erkannt werden kann.

Bei diesen Versuchen muss man überzeugt sein, dass in der auf Salpetersäure zu untersuchenden Verbindung weder Ammoniak- noch Cyanverbindungen, oder andere stickstoffhaltige Substanzen zugegen sind, welche alle durch das Glühen mit Kohle und Natron-Kalk Ammoniak entbinden. Sind Ammoniakverbindungen zugegen, so kann das Ammoniak aus der Substanz vorher dadurch entfernt werden, dass man sie mit einem Ueberschuss einer Auflösung von Kali- oder Natronhydrat bis zur Trockniss abdampft, wodurch das Ammoniak verjagt wird.

Diese Probe für die Salpetersäure ist der oben erwähnten vermittelst Schwefelsäure und Eisenoxydullösung nicht vorzuziehen.

Eine andere Methode, um Salpetersäure in festen Verbindungen zu finden, ist diese: Man löst etwas Zink in Quecksilber auf, aber nur so viel, dass dadurch die Flüssigkeit des Quecksilbers nur wenig vermindert wird, übergiefst dann etwas von diesem Amalgam in einem kleinen Porcellanschälchen mit einer neutralen Eisenchlorürauflösung, so dass es davon bedeckt wird, und lässt nun eine kleine Menge der zu untersuchenden festen salpetersauren Verbindung durch die Auflösung auf das Quecksilber fallen. Dann entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck da, wo die salpetersaure Verbindung gelegen hat. Durch diese Methode kann man sehr kleine Mengen eines festen salpetersauren Salzes entdecken (Runge). — Auch Flüssigkeiten, die Salpetersäure oder salpetersaure Salze enthalten, bewirken eine Schwärzung an mehreren Stellen des Amalgams, doch nicht so deutlich, wie feste Verbindungen. Wendet man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul statt des Eisenchlorürs an, so gelingt der Versuch nicht, und man erhält keine schwarzen Flecke auf dem Quecksilber. Feste salpetrichtsaure Salze färben sogleich die Eisenchlorürauflösung tief schwarz (S. 652), und verhalten sich also ganz anders, als die salpetersauren Salze.

Wenn die salpetersauren Salze mit Kohlenpulver gemengt, und in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt werden, so

verpuffen sie unter Funkensprühen. Dies war früher die gewöhnlichste Methode, um die Gegenwart der Salpetersäure in salpetersauren Salzen zu erkennen. — Man macht diesen Versuch am besten so, dass man das salpetersaure Salz, wenn es leicht schmelzbar ist, wie z. B. das salpetersaure Kali und Natron, in einem trockenen Reagensglase schmelzt, und auf die geschmolzene Masse kleine Mengen eines organischen kohlehaltigen Körpers, wie z. B. kleine Mengen von Papier oder Holz wirft, die mit Heftigkeit und unter starker Feuererscheinung oxydirt werden. — Schmelzt man das salpetersaure Salz in einem kleinen Porcellantiegel und wirft etwas Schwefel in die schmelzende Masse, so verbrennt dieser mit aufserordentlich stark leuchtender weifsgelber (nicht blauer) Flamme, so dass das Auge den Glanz derselben kaum zu ertragen vermag. — Bringt man etwas Cyankalium in das schmelzende salpetersaure Salz, so oxydirt sich dieses gewöhnlich mit einem Knall.

Werden die salpetersauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte in einem Reagensglase übergossen, so entwickeln sie ungefärbte saure Dämpfe von Salpetersäure, die weifse Nebel bilden, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, über die Oberfläche gehalten wird. Diese Nebel sind zwar sehr deutlich und leicht zu erkennen, doch nicht so dicht, wie die, welche unter ähnlichen Umständen durch Chlorwasserstoffsäure gebildet werden (S. 552). — Entwickelt das Salz durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte rothbraune Dämpfe, so enthielt es entweder neben dem salpetersauren auch salpetrichtsaures Salz, oder es bestand ganz aus letzterem.

Mengt man ein salpetersaures Salz mit Kupferfeile und übergiefst das Gemenge in einem Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit etwas, ungefähr einem gleichen Volumen, Wasser verdünnt worden, so entwickeln sich bei der gewöhnlichen Temperatur Dämpfe von Stickstoffoxyd, die aber sogleich rothbraun werden. Es ist dies eine sichere Erkennungsart der Salpetersäure; nur braucht man, um die rothen Dämpfe zu erzeugen, eine bei weitem gröfsere Menge von Salpetersäure als nöthig ist, um dieselbe durch Schwefelsäure und Eisenoxydullösung zu erkennen.

Schmelzt man in einem Reagensglase ein salpetersaures Salz mit zweifach-schwefelsaurem Kali, so füllt sich der leere

Raum des Glases mit rothbraunen Dämpfen von salpetrichter Salpetersäure.

Methoden, um Salpetersäure in sehr verdünnten Auflösungen zu entdecken, sind aufser der durch Schwefelsäure und Eisenoxydullösung noch folgende:

Man setzt zu der Auflösung des salpetersauren Salzes Chlorwasserstoffsäure und etwas ächtes Blattgold; dies wird schon bei der gewöhnlichen Temperatur, oder bei sehr kleinen Mengen der Salpetersäure beim Erhitzen entweder ganz oder theilweise aufgelöst, und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbliche Farbe. Bleibt das Blattgold vollkommen unaufgelöst, so ist keine Salpetersäure vorhanden. Um mit Sicherheit zu erkennen, ob Gold aufgelöst sei, prüft man die Flüssigkeit nach Trennung des unaufgelöst gebliebenen Goldes vermittelst Zinnchlorür (S. 237). — Die Auflösung des Goldes kann indessen aufser durch Salpetersäure auch durch Chlorsäure, und durch Bromsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure erfolgen.

Oder man fügt zu der Flüssigkeit, welche Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz enthalten soll, so viel von einer Auflösung von Indigo in Schwefelsäure, dass sie dadurch deutlich aber schwach bläulich gefärbt wird; darauf setzt man noch etwas Schwefelsäure hinzu, und erhitzt das Ganze bis zum Sieden. Die Flüssigkeit wird dadurch entweder entfärbt, oder bei geringeren Mengen verliert sie die blaue Farbe und wird gelb. Setzt man zu der Flüssigkeit vor dem Erhitzen etwas Chlornatrium, so lässt sich eine noch geringere Menge von Salpetersäure durch Entfärbung der blauen Flüssigkeit entdecken (Liebig). — Obgleich diese Probe selbst sehr kleine Mengen von Salpetersäure deutlich anzeigt, so kann die Entfärbung der Indigoauflösung aufser durch Salpetersäure auch durch Chlorsäure und durch einige ihr ähnlich wirkende oxydirende Säuren bewirkt werden.

Die salpetersauren Salze werden alle durchs Glühen zerstört. Mehrere von ihnen, wie z. B. die salpetersauren Alkalien, können bei gelinder Hitze geschmolzen werden, ohne sich zu zersetzen; erhöht man aber die Temperatur des schmelzenden Salzes, so wird die Salpetersäure nach und nach in demselben zerstört. Die Salze der Salpetersäure mit den feuerbeständigen Alkalien verwandeln sich nach dem Schmelzen zuerst unter Sauerstoffgasentwickelung in salpetrichtsaure Alkalien, bei stärkerer Hitze entweicht aus ihnen Sauerstoff- und Stickstoffgas,

und das Alkali verbindet sich gewöhnlich mit der Substanz des Gefäſses, in welchem der Versuch geschieht; ein kleiner Theil derselben verwandelt sich auch in Superoxyd. Andere salpetersaure Salze, welche starke Basen enthalten, wie salpetersaures Bleioxyd, geben bei erhöhter Temperatur Sauerstoffgas und Untersalpetersäure und verwandeln sich in reines Oxyd. Beim Glühen von salpetersauren Salzen mit schwachen Basen wird ein Theil der Salpetersäure unzersetzt entbunden. Alle salpetersauren Salze hinterlassen bei starkem Glühen die Base rein zurück, wenn dieselbe sich nicht mit der Materie des Gefäſses, in welchem der Versuch angestellt wird, vereinigt hat. Bei dem Glühen mancher salpetersauren Salze bleibt die Base als Superoxyd zurück.

Von den Versuchen, die Salpetersäure zu erkennen, ist es also unstreitig der vermittelst Schwefelsäure und Eisenoxydullösung, welcher das sicherste Resultat giebt. Auch die Erzeugung von rothen Dämpfen aus den salpetersauren Salzen vermittelst Schwefelsäure und Kupferfeile oder durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali ist ein unzweideutiges Erkennungszeichen für die Gegenwart der Salpetersäure; sie giebt aber nicht so äuſserst kleine Mengen mit Sicherheit zu erkennen wie die andere Probe. Durch beide Methoden wird übrigens die Gegenwart der Salpetersäure mit groſser Sicherheit erkannt, und keine andere, der Salpetersäure ähnlich wirkende Säuren können ähnliche Erscheinungen hervorbringen, ausgenommen andere Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich die salpetrichte Säure; auch hat Bromdampf Aehnlichkeit mit den Dämpfen der salpetrichten Säure. Die salpetrichte Säure aber unterscheidet sich in ihren neutralen Salzen von denen der Salpetersäure durch die Entwickelung von rothen Dämpfen beim Zutritt der Luft, wenn dieselben in der Kälte mi verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, so wie auch durch das Verhalten der neutralen Salze gegen Eisenoxydulauflösungen. Durch diese Reaction kann auch die Gegenwart von salpetrichtsauren Salzen in salpetersauren Salzen entdeckt werden. Im freien Zustande kann die salpetrichte Säure in der Salpetersäure, auch wenn sie nur wie in verdünnten Auflösungen in kleinen Mengen in ihr enthalten ist, am besten durch die Entfärbung der Auflösung des übermangansauren Kali's wahrgenommen werden. — Dagegen ist

die Gegenwart von Salpetersäure in salpetrichtsauren Salzen schwer aufzufinden.

Es ist schon oben bemerkt worden, wie sich die Salpetersäure gegen organische Substanzen im Allgemeinen verhält. Gegen gewisse organische Körper verhält sich die Salpetersäure so eigenthümlich, dass sie durch dieses Verhalten erkannt und von anderen Säuren unterschieden werden kann. Wird ein Tropfen von mäfsig starker Salpetersäure auf die kleinste Quantität von Morphin oder Brucin gebracht, so färben sich diese organischen Basen roth. Beim Brucin tritt diese Färbung schneller ein als beim Morphin, und ist auch intensiver.

Kohle und Stickstoff, (Cyan) NC (Cy).

Diese beiden einfachen Stoffe verbinden sich mit einander vorzugsweise in Einem Verhältnisse, nämlich zu Cyan, welches sich in Verbindung mit einem alkalischen Metall bildet, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen mit kohlensaurem Alkali beim Ausschluss der Luft geglüht werden, bis sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt. Auch beim Glühen von stickstofffreier Kohle mit kohlensaurem Alkali beim Zutritt einer stickstoffhaltigen Gasart, wie z. B. der atmosphärischen Luft, kann bei sehr starker Hitze Cyan gebildet werden.

Alle stickstoffhaltigen organischen Körper, mit etwas Kalium oder Natrium geschmolzen, bilden Cyan, welches mit dem alkalischen Metall in Verbindung geht. Dies giebt eine sehr gute Methode an die Hand, einen auch geringen Stickstoffgehalt in einem kohlehaltigen, namentlich in einem organischen Körper aufzufinden. Man verfährt zu dem Ende auf folgende Weise: Man bringt eine kleine Menge des alkalischen Metalls, die nicht gröfser zu sein braucht als von dem Volumen eines grofsen Stecknadelknopfes oder eines Hirsekorns, in eine an dem einen Ende zugeschmolzene kleine Glasröhre, und darauf eine eben so grofse Menge der auf Stickstoff zu untersuchenden organischen Substanz. Man erhitzt das Ganze durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, bis zur schwachen Rothgluth. Wenn zu viel des alkalischen Metalls angewandt worden

ist, so muss der Ueberschuss desselben verflüchtigt werden. Nach dem ganz vollständigen Erkalten bringt man vorsichtig etwas Wasser in die Glasröhre auf die geschmolzene Masse, lässt dasselbe einige Zeit mit derselben in Berührung und filtrirt auf einem kleinen Filtrum. Die filtrirte Flüssigkeit ist farblos; nur wenn vielleicht zu viel der organischen Substanz und zu wenig des alkalischen Metalls angewandt worden war, kann sie eine bräunliche Farbe haben, was zu vermeiden ist. Sie enthält Cyankalium, in welchem die Gegenwart des Cyans am sichersten auf eine weiter unten (S. 671) anzuführende Art und Weise erkannt werden kann, indem man es als Berlinerblau abscheidet. Enthält die organische Substanz keinen Stickstoff, so kann durch eine Lösung von Eisenoxydul-Oxyd und Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure keine blaue Färbung der Flüssigkeit erzeugt werden. — Diese Probe auf einen Stickstoffgehalt in den organischen Körpern, welche von Lassaigne angegeben ist, ist die zuverlässigste, und hat den grofsen Vortheil, dass man nur eine höchst geringe Menge derselben anzuwenden braucht. Die Temperatur bei dem Versuch kann nie so hoch gesteigert werden, dass durch den Stickstoffgehalt der atmosphärischen Luft und die Kohle des organischen Körpers Cyan gebildet würde. Auch wird man nie aus einem ganz stickstofffreien kohlehaltigen Körper auf diese Weise die geringste Spur von Berlinerblau darstellen können. — Der Versuch kann bisweilen misslingen, wenn man eine zu grofse Menge des alkalischen Metalls angewandt und den Ueberschuss nicht durchs Erhitzen abgetrieben hat.

Das Cyan bildet bei dem gewöhnlichen Luftdruck ein farbloses Gas, das aber durch Druck oder durch Erkältung zu einer farblosen dünnflüssigen Flüssigkeit condensirt werden kann, welche durch noch stärkere Erkältung zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Das Cyangas hat einen starken durchdringenden Geruch. An der Luft entzündet, verbrennt es mit schöner rother Flamme. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, wird es in ein Gemenge von 2 Volume kohlensaurem Gase und 1 Vol. Stickstoffgas verwandelt. Mit Sauerstoffgas gemengt, verpufft es durch den elektrischen Funken heftig.

Das Cyangas ist in Wasser, doch nicht in sehr bedeutender Menge, löslich. 1 Vol. destillirtes Wasser absorbirt ungefähr 4½ Vol. Cyangas. Brunnenwasser hingegen nimmt nur

wenig von dem Gase auf. In Alkohol ist das Cyangas noch löslicher als in Wasser. Die Auflösung des Cyans in Wasser hat den durchdringenden Geruch des Cyangases. Sie ist farblos wenn sie frisch bereitet ist. Sie bläut geröthetes Lackmuspapier nicht sichtlich oder äufserst schwach. Der charakteristische Geruch der Auflösung verschwindet, wenn man zu ihr Kalihydratauflösung setzt; es bildet sich dann cyansaures Kali und Cyankalium. Fügt man darauf eine Lösung, die Eisenoxydul und Eisenoxyd enthält, hinzu, und übersättigt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so erhält man einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. Die Auflösung giebt mit salpetersaurer Silberoxydauflösung eine sehr schwache Trübung von Cyansilber, die durch Salpetersäure nicht verschwindet. Mit Chlorcalcium giebt sie keine Fällung.

Lässt man die Auflösung vorzüglich beim Zutritt des Lichts stehen, so bräunt sie sich auch in ganz verschlossenen Gefäfsen, und lässt endlich einen braunen Niederschlag (Paracyanhydrat) fallen. Ist die Zersetzung vollendet, so ist der Geruch des Cyans ganz verschwunden, wozu indessen längere Zeit erforderlich ist. Die Flüssigkeit enthält dann Harnstoff, Ammoniak, Cyanwasserstoffsäure, Kohlensäure, Oxalsäure und noch andere Stoffe. Sie bläut dann geröthetes Lackmuspapier stärker als zuvor, obgleich immer noch sehr unbedeutend. Durch Kalihydratlösung entwickelt sich aus ihr ein schwacher Geruch von Ammoniak, und durch Chlorwasserstoffsäure etwas Kohlensäure. Durch eine Auflösung von Chlorcalcium entsteht in ihr eine geringe Fällung von oxalsaurer Kalkerde, die in verdünnter Essigsäure nicht löslich ist. Durch salpetersaure Silberoxydlösung erzeugt sie eine stärkere weifse Fällung von Cyansilber, die in Salpetersäure nicht löslich ist. Mit etwas Kalihydrat, und dann mit einer Lösung versetzt, die Eisenoxydul und Eisenoxyd enthält, erhält man nach Uebersättigung vermittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine Fällung von Berlinerblau, wie durch die unzersetzte Auflösung.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), $\bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{C}} + \bar{\mathrm{H}}$ ($\bar{\mathrm{C}}\mathrm{y}\bar{\mathrm{H}}$).

Die Cyanwasserstoffsäure bildet im reinen Zustande eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 26° C. kocht. Bei — 15° C. wird sie fest und krystallinisch. Sowohl der Dampf der Säure, als die Säure selbst ist eins der heftig-

sten Gifte, so dass die Bereitung derselben viele Vorsicht erfordert. Der Geruch der Säure, selbst in kleinen Quantitäten, ist eigenthümlich, dem der bitteren Mandeln, oder vielmehr dem durch Destillation derselben mit Wasser erzeugten flüchtigen Oele und destillirten Wasser, welche beide Cyanwasserstoffsäure enthalten, ähnlich aber nicht gleich, denn er ist unangenehmer, und nicht so lieblich wie der des genannten Oeles und Wassers. Die wasserfreie Säure röthet Lackmuspapier schwach, aber sie ist eine so schwache Säure, dass sie die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen nicht zu vertreiben vermag. Beim Zutritt der Luft brennt sie angezündet mit bläulicher Flamme. Sie zersetzt sich leicht von selbst, auch in verschlossenen Gefäfsen, und setzt nach längerer Zeit eine braunschwarze Materie ab, welche Paracyan enthält. Von stärkeren Säuren, namentlich von Chlorwasserstoffsäure, wird die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure leicht zersetzt; es bildet sich dadurch Ameisensäure und Ammoniak. Letzteres verbindet sich mit der zur Zersetzung angewandten stärkeren Säure, während die Ameisensäure im freien Zustande vom Ammoniaksalze abdestillirt werden kann. Wendet man zur Zersetzung der Cyanwasserstoffsäure concentrirte Schwefelsäure an, so kann durch diese die entstandene Ameisensäure in Kohlenoxydgas und in Wasser zerlegt werden.

Die mit Wasser oder Weingeist verdünnte Cyanwasserstoffsäure ist von weit gröfserer Beständigkeit, wenigstens beim Ausschluss des Lichtes, als die wasserfreie Säure. In einer concentrirten Auflösung bräunt sie sich oft erst nach mehreren Monaten, und in einer verdünnten auch nach sehr langer Zeit gar nicht. Sie röthet das Lackmuspapier nicht. Aber selbst durch grofse Verdünnung hört die Cyanwasserstoffsäure nicht auf ein starkes Gift zu sein. Die Auflösung riecht wie die wasserfreie Säure, nur in eben demselben Grade schwächer, in welchem sie mit Wasser oder Weingeist verdünnt worden ist.

Im freien Zustande wird die Cyanwasserstoffsäure theils durch den höchst charakteristischen Geruch, theils besonders durch folgende Reagentien erkannt:

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt sogleich einen weifsen Niederschlag, welcher, besonders in gröfseren Mengen, beim Schütteln sich leicht in käseartigen Flocken abscheidet, und dem frisch gefällten Chlorsilber im äufseren Ansehen ähnlich ist. Der Geruch der freien Cyanwasserstoffsäure verschwindet durch das Zusetzen einer hinreichen-

den Menge der Silberoxydauflösung sogleich. Im Wasser ist der Niederschlag unauflöslich; eben so auch in verdünnter Salpetersäure. Durch Ammoniak hingegen wird er aufgelöst, und aus der ammoniakalischen Lösung durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure wiederum gefällt. In überschüssig hinzugefügter concentrirter Silberoxydauflösung ist das Cyansilber nicht unlöslich; aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser scheint sich nichts davon aufzulösen. Das Cyansilber löst sich in einer Auflösung von Cyankalium vollständig auf (S. 169); aus dieser Auflösung wird indessen durch verdünnte Salpetersäure das Cyansilber wieder gefällt, indem das Cyankalium durch die Säure zersetzt wird. — Da das Cyansilber in seinem äufseren Ansehen und in seinen Eigenschaften dem Chlorsilber ganz ähnlich ist, so ist es schwer, die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure in der Cyanwasserstoffsäure zu entdecken. Man muss zu diesem Ende die Cyanwasserstoffsäure im Wasserbade so weit abdampfen, bis der Geruch derselben verschwunden ist, und bis nach der Verdünnung eines Theils des Rückstandes kein Berlinerblau auf die weiter unten anzuführende Art und Weise aus demselben zu erhalten ist. Giebt dann der andere Theil des Rückstandes nach Verdünnung mit Wasser vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung einen weifsen, in Salpetersäure unlöslichen und in Ammoniak löslichen Niederschlag, so rührt dieser von der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure in der Cyanwasserstoffsäure her.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch freie Cyanwasserstoffsäure sogleich eine Reduction des Quecksilberoxyduls bewirkt; es scheidet sich metallisches Quecksilber aus, während Quecksilbercyanid aufgelöst bleibt.

Auflösungen von Quecksilberchlorid und von salpetersaurem Quecksilberoxyd bewirken keine Fällung; der Geruch der freien Cyanwasserstoffsäure verschwindet indessen durch das Zusetzen dieser Reagentien.

Wird zu einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd freie Cyanwasserstoffsäure gesetzt, so entsteht ein schmutzig grüngelber Niederschlag von Kupfercyanid, der aber nach einiger Zeit unter Freiwerdung von Cyan weifs wird, oder dann aus Kupfercyanür besteht. Erhitzen beschleunigt diese Veränderung sehr. Auch durch verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird der Niederschlag sogleich in weifses Kupfer-

cyanür verwandelt; durch Chlorwasserstoffsäure hingegen wird er aufgelöst. — In einem Ueberschuss des Kupferoxydsalzes ist die Fällung auflöslich. — Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt mit Cyanwasserstoffsäure dieselben Erscheinungen.

Die Cyanwasserstoffsäure bewirkt in den Auflösungen noch mehrerer Metalloxydsalze Niederschläge von einfachen Cyanverbindungen, besonders wenn in den Salzen die Base mit einer schwachen Säure verbunden war. So werden die Verbindungen des Cyans mit dem Kobalt, dem Nickel, und selbst zum Theil mit dem Zink aus den Salzen dieser Metalle gefällt.

Auflösungen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd werden von freier Cyanwasserstoffsäure nicht verändert. Setzt man indessen darauf zum Ganzen Alkali im kohlensauren oder besser im reinen Zustande, so entsteht in jedem Falle eine Fällung. Hatte man eine Eisenoxydauflösung angewandt, welche frei von jeder Spur von Oxydul ist, so entsteht durch den Zusatz von Alkali eine rothbraune Fällung, die nur aus Eisenoxyd besteht, und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig auflöslich ist. Bei Anwendung einer Eisenoxydulauflösung, welche zugleich etwas Oxyd enthält, entsteht ein grünblauer Niederschlag. Fügt man darauf einen Ueberschuss von verdünnter Chlorwasserstoffsäure hinzu, so löst diese das überschüssig hinzugesetzte Eisenoxyd und Eisenoxydul auf, und es bleibt eine blaue Fällung, Berlinerblau, ungelöst, die lange suspendirt bleibt, und sich erst nach längerer Zeit vollständig absetzt. Hat man zu viel von den Eisenauflösungen, und zu wenig Cyanwasserstoffsäure angewandt, so hat der Niederschlag des Berlinerblaus einen Stich ins Grünliche, und ist oft ganz grün. Bei Anwendung von einer geringen Menge der Eisenauflösungen hingegen, und von viel Cyanwasserstoffsäure ist er rein dunkelblau. — Diese Methode, die Cyanwasserstoffsäure zu entdecken, ist die sicherste und zweckmäfsigste. Denn der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Niederschlag des Berlinerblaus kann mit keinem anderen leicht verwechselt werden. Das erhaltene Berlinerblau mit Auflösungen von Kalihydrat oder von kohlensaurem Alkali warm digerirt, hinterlässt Eisenoxyd ungelöst, während Kaliumeisencyanür und der Ueberschuss des Alkali's aufgelöst bleiben. — Zur Abscheidung des Berlinerblaus wendet man als Eisenauflösung gewöhnlich die des schwefelsauren Eisenoxyduls an, die einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, und in der sich daher etwas Eisenoxyd gebildet hat. Besser ist es, zur Auflösung

des schwefelsauren Eisenoxyduls etwas von einer Eisenoxydauflösung hinzuzufügen.

Die Cyanwasserstoffsäure bildet mit den Oxyden der Metalle Cyanmetalle, von denen einige zwar den entsprechenden Chlormetallen ähnlich sind, andere aber wesentlich von denselben in den Eigenschaften abweichen. Die Cyanverbindungen der verschiedenen Metalle sind von einander oft aufserordentlich verschieden.

Die Cyanverbindungen der feuerbeständigen alkalischen Metalle bilden sich, wenn die Hydrate der Alkalien oder die kohlensauren Verbindungen derselben mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen beim Ausschluss der Luft geglüht werden. Sie sind leicht in Wasser auflöslich, zerfliefsen auch durch die Feuchtigkeit der Luft, werden aber in ihren Auflösungen leicht zersetzt. Säuren, selbst schwache, entwickeln aus ihnen Cyanwasserstoff mit Heftigkeit, weshalb sie wie heftige Gifte wirken. Beim Zutritt der Luft treibt schon die Kohlensäure derselben das Cyan als Cyanwasserstoff aus ihnen aus, und verwandelt sie nach und nach in kohlensaure Salze. Werden die Auflösungen beim Ausschluss der Luft gekocht, so werden sie unter Entbindung von Ammoniak in formylsaure Alkalien verwandelt. — Wird freie Cyanwasserstoffsäure mit einer Auflösung von Alkalihydrat im Ueberschuss versetzt, so verschwindet der charakteristische Geruch der Säure sogleich. War dieselbe in Weingeist aufgelöst, so tritt dann der Geruch desselben hervor. Die Auflösung reagirt aber immer alkalisch, selbst wenn die Cyanwasserstoffsäure vorwaltet. Wird aber die Cyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Alkali behandelt, so wird dieses nicht zersetzt, die Kohlensäure nicht ausgetrieben und der Geruch der Cyanwasserstoffsäure verschwindet nicht.

Die Auflösungen der alkalischen Cyanmetalle, namentlich die des Cyankaliums, zersetzen sich mit den Salzen der eigentlichen Metalloxyde, und verwandeln diese in Cyanmetalle, welche in den meisten Fällen unlöslich sind, sich aber gewöhnlich durch Bildung von Cyandoppelverbindungen in einem Uebermaafs des Cyankaliums auflösen. Diese Doppelverbindungen sind fast alle krystallisirbar und in Wasser löslich. Sie bilden eine äufserst zahlreiche Klasse von Salzen. Ihre Auflösungen reagiren häufig neutral oder schwach alkalisch, während die in ihnen enthaltenen Cyanverbindungen der alkalischen Metalle für sich, wie schon oben bemerkt worden, stark alkalisch reagiren.

Das Cyankalium ist deshalb bei qualitativen und quantitativen Untersuchungen ein unentbehrliches Reagens geworden, und daher ist auch im Vorhergehenden des Verhaltens der Auflösung des Cyankaliums gegen die Auflösungen der Salze aller Metalloxyde ausführlich Erwähnung gethan worden, weshalb hier nur darauf verwiesen zu werden braucht.

Die Auflösungen der Cyanmetalle in Cyankalium zeichnen sich besonders durch ihr merkwürdiges Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas und gegen Schwefelammonium aus. Durch diese beiden Reagentien lässt sich in vielen dieser Auflösungen die Gegenwart mancher Metalle nicht auffinden, während diese sonst leicht aus den Auflösungen ihrer anderen Salze vollständig als Schwefelmetalle abgeschieden werden können. Auch dieser Umstand ist im Vorhergehenden berücksichtigt worden. Es sind die Auflösungen der Doppelverbindungen des Cyankaliums mit den Cyanverbindungen des Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Kupfers, in welchen durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelammonium die Metalle gar nicht oder bisweilen nur sehr unvollkommen in Schwefelmetalle verwandelt werden, während aus den Verbindungen des Cyankaliums mit den Cyanverbindungen des Silbers, Quecksilbers und Cadmiums diese Metalle durch jene Reagentien als Schwefelverbindungen gefällt werden können.

Die Doppelverbindungen der Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle sind durch verdünnte Säuren weniger zersetzbar als die in ihnen enthaltenen alkalischen Cyanmetalle selbst. Man kann sie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren in zwei Abtheilungen bringen.

In den Auflösungen der Cyandoppelverbindungen der ersten Abtheilung zersetzen verdünnte Säuren in der Kälte das alkalische Cyanmetall, und entbinden daraus Cyanwasserstoffsäure, während die Cyanverbindung des eigentlichen Metalls in den meisten Fällen gefällt wird, da sie meistentheils in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich ist. Nur in einigen Fällen, wenn diese Cyanverbindung für sich auflöslich im Wasser ist, wie z. B. das Quecksilbercyanid, erfolgt keine Fällung. — Diese Cyandoppelverbindungen können giftig wirken, da aus dem in ihnen enthaltenen alkalischen Cyanmetall sich leicht Cyanwasserstoffsäure entwickelt.

Aus den Auflösungen der Cyandoppelverbindungen der zweiten Abtheilung wird in der Kälte durch verdünnte Säuren die

Cyanwasserstoffsäure aus dem alkalischen Cyanmetall zwar ausgeschieden, sie verbindet sich aber mit der Cyanverbindung des Metalls zu einer sauren auflöslichen Verbindung, aus welcher sie erst durch erhöhte Temperatur, und dann auch nicht einmal ganz vollständig verjagt werden kann. Es erfolgt daher keine Fällung des Cyanmetalls durch den Zusatz von Säuren. Diese Cyandoppelverbindungen wirken, selbst in gröfseren Mengen, nicht giftig. — Zu dieser Abtheilung gehören namentlich die merkwürdigen Doppelverbindungen des Cyankaliums mit dem Eisencyanür und mit dem Eisencyanid.

Die meisten einfachen Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen sind, wie schon angeführt, in Wasser und in der Kälte in verdünnten Säuren unlöslich. Nur einige wenige, wie das Quecksilbercyanid, sind in Wasser löslich. Viele von ihnen zersetzen sich beim Erhitzen durch verdünnte Säuren, und lösen sich dann in der Säure unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure auf. Manche aber, wie das lösliche Cyanquecksilber und das in Wasser unlösliche Cyansilber, Cyangold, Cyanplatin und andere, widerstehen der Einwirkung der Sauerstoffsäuren, oft selbst der concentrirten Schwefelsäure, aber von Chlorwasserstoffsäure und anderen Wasserstoffsäuren werden Cyanquecksilber und Cyansilber leicht zerlegt und Cyanwasserstoffsäure aus ihnen entwickelt.

Wegen der Unlöslichkeit vieler Verbindungen des Cyans mit den eigentlichen Metallen in Wasser und in verdünnten Säuren werden in vielen Fällen dieselben ganz oder zum Theil gefällt, wenn Cyanwasserstoffsäure zu den Auflösungen der Metalloxydsalze gesetzt wird.

Von allen Verbindungen des Cyans mit den Metallen sind die des Cyankaliums mit dem Eisencyanür und mit dem Eisencyanid die wichtigsten. Beide Doppelverbindungen sind als Reagentien unentbehrlich, und es ist im Vorhergehenden des Verhaltens derselben gegen die Auflösungen aller Basen umständlich Erwähnung gethan worden, weshalb hier darauf verwiesen wird. Beide Reagentien geben mit den Auflösungen der meisten Metalloxydsalze unlösliche Niederschläge, welche meistentheils in verdünnten Säuren unlöslich sind, und wesentlich aus Eisencyanür oder aus Eisencyanid verbunden mit dem neu gebildeten Cyanmetalle bestehen, indem in beiden Reagentien nur bei der Zersetzung mit Metalloxydsalzen das Cyankalium zerlegt wird, und

die Cyanverbindung des Eisens unzersetzt in die neue Verbindung übergeht.

In den Auflösungen des Kaliumeisencyanürs und des Kaliumeisencyanids kann die Gegenwart des Eisens durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkannt werden. Sie verhalten sich gegen diese ganz anders wie andere Haloïdsalze des Eisens, sie mögen dem Oxydul oder dem Oxyde analog zusammengesetzt sein, z. B. ganz anders wie Eisenchlorür und Eisenchlorid. Denn in der Auflösung des Kaliumeisencyanürs wird keine Fällung von Eisenoxydulhydrat durch Kalihydrat oder Ammoniak erzeugt, durch kohlensaure Alkalien wird basisch kohlensaures Eisenoxydul nicht niedergeschlagen, auch phosphorsaure und oxalsaure Alkalien fällen phosphorsaures und oxalsaures Eisenoxydul nicht. Auch durch Galläpfelaufguss entsteht keine Veränderung; und durch Stickstoffoxyd, so wie auch durch die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs (S. 650), kann in der Auflösung keine schwarze Färbung hervorgebracht werden. Dass Schwefelammonium kein Schwefeleisen daraus fällen kann, ist schon oben erwähnt worden. — Eben so wenig wird aus der Auflösung des Kaliumeisencyanids durch die Alkalihydrate oder durch kohlensaure Alkalien Eisenoxyd gefällt. Auch phosphorsaure Alkalien bewirken keinen Niederschlag, eben so wenig Galläpfelaufguss, und selbst Schwefelcyankalium (Rhodankalium), so wie Schwefelammonium bringen keine Veränderung hervor.

Um mit Bestimmtheit die Gegenwart des Eisens in dem Kaliumeisencyanür und dem Kaliumeisencyanid nachzuweisen, muss man sie entweder lange beim Zutritt der Luft glühen, wodurch endlich das Eisen in ihnen zu Eisenoxyd oxydirt wird, das in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden kann, und dessen Gegenwart in der Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt wird, — oder man muss die Salze lange und anhaltend mit rauchender Salpetersäure oder mit concentrirtem Königswasser in der Hitze behandeln, wodurch man endlich ebenfalls eine Auflösung von Eisenoxyd erhält.

Durch verdünnte Säuren werden die Auflösungen beider Salze in der Kälte nicht zersetzt, wenigstens nicht sogleich. Nach langem Stehen beim Zutritt der Luft bildet sich aber in der Auflösung des Kaliumeisencyanürs nach dem Zusetzen einer verdünnten Säure endlich ein geringer blauer Niederschlag von Berlinerblau. Dies geschieht besonders beim Erhitzen. Es wird

hierdurch der gröfste Theil des Cyans aus dem Cyankalium des Salzes als Cyanwasserstoffsäure entwickelt, während durch den Zutritt der Luft sich Berlinerblau in dem frei gewordenen Eisencyanür erzeugt. In der Auflösung des Kaliumeisencyanids bildet sich auf diese Weise ein mehr grüner Niederschlag. Durch die erste Einwirkung der verdünnten Säuren wird eine Verbindung der aus dem Cyankalium frei werdenden Cyanwasserstoffsäure mit Eisencyanür oder mit Eisencyanid gebildet, die durchs Erhitzen zersetzt wird (S. 674). — Weil aus den Auflösungen des Kaliumeisencyanürs und des Kaliumeisencyanids durch verdünnte Säuren schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, sich beim Zutritt der Luft geringe blaue und grünliche Niederschläge erzeugen können, so müssen beide Reagentien bei quantitativen Analysen mit einer gewissen Vorsicht angewandt werden. Denn durch eine auch nur kleine Menge von sich bildendem Berlinerblau kann durch die stark färbende Kraft desselben eine ursprüngliche weifse Fällung oft bläulich, und selbst blau gefärbt werden. Ein Ungeübter kann daher oft in Auflösungen, welche vollkommen eisenfrei sind, die Gegenwart des Eisens vermuthen. Es ist übrigens im Vorhergehenden oft auf diesen Umstand aufmerksam gemacht worden.

Die verschiedenen Cyanmetalle, die einfachen sowohl wie die Doppelverbindungen, verhalten sich bei erhöhter Temperatur verschieden. Die alkalischen Cyanmetalle, welche in ihren Auflösungen so leicht zersetzt werden, können im wasserfreien Zustande, wenn sie mit überschüssiger Base gemengt sind, beim Ausschluss der Luft die stärkste Glühhitze ertragen, ohne eine Veränderung zu erleiden. Beim Zutritt der Luft erhitzt, werden sie zum Theil zu cyansauren Alkalien oxydirt.

Die Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle verhalten sich bei sehr erhöhter Temperatur beim Ausschluss der Luft verschieden. Auch sind bei Anwesenheit von Wasser die Producte des Processes anders als bei gänzlicher Abwesenheit desselben.

Das Quecksilbercyanid verwandelt sich in Cyangas, in metallisches Quecksilber und in Paracyan, eine braune nicht schmelzbare, beim Ausschluss der Luft nicht flüchtige Substanz von der Zusammensetzung des Cyans.

Cyansilber, Cyanzink und Kupfercyanür verlieren bei erhöhter Temperatur, gewöhnlich unter Lichterscheinung die Hälfte des Cyans, das gasförmig entweicht, während die ganze Menge der Metalle mit der anderen Hälfte des Cyans Paracyanmetalle

bildet. Behandelt man diese mit Säuren, namentlich mit Salpetersäure, so wird das Metall aufgelöst, während das Paracyan als ein braunes Pulver zurückbleibt, das aber immer noch etwas von dem Metalle enthält. Es löst sich in sehr concentrirten Säuren, namentlich in concentrirter Schwefelsäure auf, kann aber aus der Auflösung durch Wasser gefällt werden.

Cyannickel, Cyankobalt und Cyaneisen (aus Wasserstoffeisencyanür) verwandeln sich durch Glühen in Gemenge von Paracyanmetallen und Kohlenmetallen.

Kalium-, Calcium- und Zinkeisencyanür, und höchst wahrscheinlich auch die Natrium-, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, werden durch starkes Erhitzen beim Ausschluss der Luft so zersetzt, dass die alkalischen Cyanmetalle oder die der alkalischen Erden, oder das Cyanzink unzersetzt bleiben, während das Cyaneisen in ihnen unter Sickstoffgasentwickelung sich in eine Kohlenverbindung (Carburet) verwandelt.

Das Kupfereisencyanür, Bleieisencyanür und das Berlinerblau geben Doppel-Paracyanüre, oder Gemenge derselben mit Carbureten (Rammelsberg).

Werden aber diese Cyanmetalle lange und anhaltend beim Zutritt der Luft geglüht, so oxydiren sich die anfangs gebildeten Paracyanüre, und die Metalle bleiben endlich oxydirt zurück.

Werden die Cyanmetalle in einer kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, mit Kalihydrat gemengt, erhitzt, so entwickelt sich eine bedeutende, an dem Geruch leicht zu erkennende Menge von Ammoniak.

Die alkalischen Cyanmetalle, namentlich das Cyankalium, wirken bei erhöhter Temperatur als sehr starke Reductionsmittel. Das Cyankalium reducirt fast alle Oxyde und scheidet die Metalle daraus ab, während es sich in cyansaures Kali verwandelt. Auch die Schwefelmetalle werden in reine Metalle verwandelt, während Schwefelcyankalium gebildet wird. Man wendet daher das Cyankalium sehr häufig zu Reductionen von Metallen aus ihren Oxyden und Schwefelverbindungen an, und im Vorhergehenden ist häufig, namentlich bei den Reductionen der Antimon- und Arsenikverbindungen, das Cyankalium als vortreffliches Reagens auf trockenem Wege erwähnt worden.

Die freie Cyanwasserstoffsäure lässt sich schon durch ihren eigenthümlichen Geruch erkennen. Die untrüglichsten Mittel, sich

sonst von ihrer Gegenwart, so wie von den im Wasser auflöslichen alkalischen Cyanmetallen zu überzeugen, ist die, das Cyan in ihnen, auf die Weise, wie es S. 671 gezeigt worden ist, in Berlinerblau oder in Schwefeleisencyanid (Eisenrhodanid), (S. 684) zu verwandeln. In den unlöslichen Cyanmetallen kann man oft das Cyan als Cyanwasserstoff durch Chlorwasserstoffsäure abscheiden, und dann in Berlinerblau verwandeln. Alle Cyanverbindungen zeichnen sich übrigens noch dadurch aus, dass sie, und zwar auch die in Wasser und in Säuren unlöslichen, mit Kalihydrat geglüht, viel Ammoniak entwickeln.

Die Cyanwasserstoffsäure findet sich bisweilen mit organischen Substanzen verbunden, in welcher Verbindung sie gegen einige Reagentien ein anderes Verhalten zeigt, als in ihrer Auflösung in Wasser oder Weingeist. Das destillirte Wasser und Oel der Kirschlorbeerblätter, der bitteren Mandeln und anderer Vegetabilien enthalten eine bedeutende Menge von Cyanwasserstoffsäure und sind dadurch starke Gifte. Sie zeigen einen lieblichen, der Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure nur entfernt ähnlichen Geruch. Sie sind verbunden mit einer nicht stickstoffhaltigen organischen Substanz, einem flüchtigen Oele, das in seinem reinen Zustande, wenn es von der mit ihr verbundenen Cyanwasserstoffsäure getrennt worden ist, einen Geruch zeigt, der zwar etwas, aber nicht sehr verschieden von dem ursprünglichen des Cyanwasserstoffsäure haltigen destillirten Wassers und Oeles ist. Wenn man daher das destillirte Wasser der genannten Vegetabilien mit Kalihydratauflösung versetzt, so verschwindet, wie bei der Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure, der Geruch nicht; denn der mit der Cyanwasserstoffsäure vereinigte Körper ist an sich nicht saurer Natur, verbindet sich nicht mit Alkali und wird erst durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Benzoësäure verwandelt. Das mit Alkali versetzte destillirte Wasser der bitteren Mandeln und der Kirschlorbeerblätter giebt mit einer Eisenauflösung, welche Eisenoxydul und Oxyd enthält, versetzt, und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, eine blaue Fällung von Berlinerblau, wie die Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure (Seite 671). Durch diesen Versuch überzeugt man sich mit Sicherheit von der Gegenwart der Cyanwasserstoffsäure in dem Wasser. Mit anderen Reagentien, namentlich mit einer Auflösung von salpeter-

saurem Silberoxyd giebt es dagegen merkwürdiger Weise nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag, oder vielmehr nur eine geringe Trübung von Cyansilber, welche aber lange nicht der bedeutenden Quantität von Cyanwasserstoffsäure entspricht, welche in dem Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser enthalten ist. Um die ganze Menge desselben in Cyansilber zu verwandeln, muss man zu dem zu prüfenden Wasser, nachdem man die salpetersaure Silberoxydauflösung hinzugefügt hat, etwas Ammoniak setzen, wodurch die unbedeutende Trübung, welche von der geringen Menge des sich ausscheidenden Cyansilbers herrührt, verschwindet. Uebersättigt man nun aber darauf das Ganze durch verdünnte Salpetersäure, so scheidet sich die ganze Menge der Cyanwasserstoffsäure als Cyansilber aus, und man erhält gewöhnlich eine nicht unbedeutende Fällung. Setzt man zu einer salpetersauren Silberoxydauflösung Ammoniak, dann Salpetersäure und darauf erst das Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser, so erhält man nur eine geringe Trübung. Man muss daher genau so verfahren, wie angegeben ist.

Eben so kann oft das Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser die Fällung mancher Cyanmetalle in Auflösungen von Metalloxydsalzen nicht, oder nur zum kleinsten Theil bewirken, während die Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure in Wasser oder in Weingeist dieselben daraus niederschlägt. Fügt man dann aber Ammoniak hinzu, und übersättigt darauf mit einer Säure, so erhält man Fällungen von Cyanmetallen. Dies findet wenigstens statt bei den Auflösungen der Salze des Kobalt-, des Nickel- und des Kupferoxyds, welche letztere aber dann Kupfercyanür geben.

Gegen eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul verhält sich aber die Cyanwasserstoffsäure in dem Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser, wie die Auflösung der reinen Cyanwasserstoffsäure in Wasser oder verdünntem Weingeist (S. 670). Es findet sogleich eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber statt.

Sind die destillirten Wässer der bitteren Mandeln und der Kirschlorbeerblätter von ihrem Gehalte an Cyanwasserstoffsäure befreit worden, wodurch sie, wie schon oben bemerkt, den Geruch noch nicht verloren haben, so geben sie mit Eisenoxyduloxydauflösung kein Berlinerblau, mit salpetersaurer Silberoxydauflösung auch durch das so eben angeführte Verfahren kein

Cyansilber, und bewirken in der salpetersauren Quecksilberoxydullösung keine Reduction des Quecksilbers.

Ist Cyanwasserstoffsäure im freien Zustande mit einer sehr grofsen Menge organischer Substanzen gemengt, wie dies der Fall ist, wenn organische Körper durch diese Säure vergiftet sind, so erkennt man sie, wenn sie nicht in zu geringer Menge zugegen ist, an dem Geruch. Dieser kann aber täuschen, und es ist durchaus nothwendig, die Säure zu isoliren. Man destillirt deshalb, nachdem man zu dem Ganzen Weingeist hinzugefügt hat, dasselbe am besten vorsichtig bei guter Abkühlung im Wasserbade, wodurch die Cyanwasserstoffsäure mit den Weingeistdämpfen sich verflüchtigt. Da die zu untersuchende Substanz alkalisch sein kann, so übersättigt man das Ganze vor der Destillation mit Phosphorsäure oder Weinsteinsäure. Man vermeidet verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, weil diese die Zersetzung eines Theils der Cyanwasserstoffsäure verursachen können. In dem Destillate erkennt man die Gegenwart der Cyanwasserstoffsäure durch die oben angeführten Reagentien, am besten und sichersten wohl, indem man sie aus einem Theile des Destillats durch Eisenoxyduloxydauflösung als Berlinerblau abscheidet.

Cyansäure, ЄNO (Ċy).

Diese Säure kann eigentlich nur in Verbindung mit Basen in ihren Salzen bestehen. Im freien wasserhaltigen Zustande, in welchem sie eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch bildet, kann sie nur kurze Zeit existiren. Sie verwandelt sich wenige Augenblicke nach ihrer Darstellung unter Wärmeentwickelung in eine weifse feste Masse (Cyamelid), welche dieselbe Zusammensetzung wie die wasserhaltige Cyansäure hat, und mit ihr isomerisch ist. Diese Substanz ist indifferent, geschmacklos und geruchlos, unlöslich in Wasser und in den meisten Säuren; von concentrirter Schwefelsäure wird sie in Ammoniak, mit welcher sich die Säure verbindet, und in Kohlensäure, die entweicht, verwandelt. Von Kalihydratlösung wird sie aufgelöst. Durch trockene Destillation geht sie wiederum in wasserhaltige Cyansäure über, die von Neuem nach ihrer Entstehung in denselben Körper übergeht, aus welchem sie gebildet worden ist.

Bringt man die wasserhaltige Cyansäure unmittelbar nach

ihrer Erzeugung in Wasser, so zersetzt sie sich unter heftigem Aufbrausen in Kohlensäuregas und in kohlensaures Ammoniak. Je verdünnter die Säure wird, und je kälter die Mischung ist, um so langsamer geschieht diese Zersetzung.

Die cyansauren Salze entstehen durch Oxydation der Cyanmetalle, oder durch Behandlung des Cyans mit starken Basen, in welchem letzteren Falle sie in Gemeinschaft mit Cyanmetallen erzeugt werden. Schon die Auflösung des Cyans in Wasser giebt mit Alkalihydratlösung cyansaures Alkali und alkalisches Cyanmetall; beide entstehen auch beim Glühen von kohlensauren Alkalien mit Cyangas.

Die cyansauren Salze der Alkalien sind auflöslich; auch die Verbindungen der Cyansäure mit den alkalischen Erden und vielen Metalloxyden lösen sich in Wasser auf; unlöslich sind besonders die Verbindungen der Säure mit Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul. Fällt man jedoch die Auflösungen der Salze mehrerer dieser Metalloxyde vermittelst einer Auflösung von cyansaurem Alkali, so erhält man statt eines unlöslichen cyansauren Metalloxyds ein kohlensaures Salz.

Die Auflösung der cyansauren Alkalien, namentlich die des cyansauren Kali's, welches am häufigsten dargestellt ist und am meisten zu Untersuchungen gedient hat, zersetzt sich sehr bald nach ihrer Bereitung; sie fängt an nach Ammoniak zu riechen, und es bildet sich zweifach-kohlensaures Kali. Aber auch in den unzersetzten Auflösungen kann auf keine Weise das Cyan dadurch nachgewiesen werden, dass man es in Berlinerblau verwandelt. Es ist nicht möglich, durch reducirende Substanzen in der Auflösung des cyansauren Kali's Cyankalium hervorzubringen, dessen Gegenwart durch Behandlung mit Auflösungen von Eisenoxydul-Oxyd erkannt werden könnte.

Durch Säuren wird aus der concentrirten Auflösung des cyansauren Kali's Kohlensäure entwickelt, während Ammoniak mit der zur Zersetzung angewandten Säure verbunden zurückbleibt; oft entwickelt sich dabei auch der stechende Geruch von etwas unzersetzter wasserhaltiger Cyansäure. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus zum Theil wasserhaltige Cyansäure, welche sich nach kurzer Zeit in Cyamelid verwandelt.

Die cyansauren Alkalien können beim Ausschluss von Feuchtigkeit, ohne sich zu zersetzen, geglüht und geschmolzen werden. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich bei schwachem Erhitzen kohlensaures Ammoniak und kohlensaures feuer-

beständiges Alkali, auch oft daneben noch eine paracyanartige Materie.

Auch das cyansaure Ammoniak verhält sich in seiner Auflösung ähnlich wie andere cyansaure Alkalien. Erhitzt man es aber, oder kocht man die Auflösung desselben oder verdampft sie, so erhält man, ohne dass sich das Salz in seiner quantitativen Zusammensetzung ändert, den Harnstoff, der künstlich aus cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak leicht dargestellt werden kann, sich aber auch fertig gebildet im Harne der Menschen und Thiere findet.

Der Harnstoff löst sich in Wasser unter bedeutender Kälteerzeugung und auch in Alkohol leicht auf. Er verhält sich wie eine, wiewohl schwache Base; die Auflösung desselben bläut nicht einmal das Lackmuspapier und fällt Metalloxyde aus ihren neutralen Auflösungen nicht, selbst wenn sie mit Salpetersäure verbunden sind. Die wässerige Auflösung des reinen Harnstoffs zersetzt sich nicht von selbst, aber der im Harne aufgelöste Harnstoff verwandelt sich durch den Einfluss gewisser, im Harne enthaltener Substanzen in kohlensaures Ammoniak. Die wässerige Auflösung des reinen Harnstoffs kalt mit Kalihydratlösung gemengt, entwickelt kein freies Ammoniak, oder wenigstens in höchst unbedeutender Menge; durchs Kochen aber wird dasselbe aus der Auflösung entbunden.

Wird die Auflösung des reinen Harnstoffs in der Kälte mit einem Ueberschuss von reiner Salpetersäure vermischt, so entsteht, wenn die Auflösung nicht zu verdünnt ist, sogleich oder nach einiger Zeit, die Abscheidung von einem schuppig-krystallinischen Salze, das schwerlöslich in der Salpetersäure, aber in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich ist. Wird dasselbe aber mit dem Uebermaafse der Säure gekocht, so löst es sich auf, zersetzt sich unter Kohlensäureentwickelung, und scheidet sich daher beim Erkalten nicht wieder, oder wenn das Kochen zu kurze Zeit gedauert hat, nur in geringerer Menge aus. Enthält aber die Salpetersäure salpetrichte Säure, so wird durch diese der Harnstoff in seiner Auflösung zerstört und es scheidet sich keine in der Säure schwerlösliche Verbindung ab. — Auch durch eine Auflösung von Oxalsäure entsteht in der Auflösung des Harnstoffs ein Niederschlag, wenn erstere im Uebermaafs hinzugesetzt wird. Bringt man das Ganze zum Kochen, so löst sich der Niederschlag auf, und scheidet sich durch das Erkalten gar nicht oder nur in geringer Menge ab, wenn das Kochen nicht zu

kurze Zeit gewährt hat. — Wird die Auflösung des Harnstoffs mit einem Ueberschuss anderer starker Säuren gekocht, so entwickelt sich Kohlensäuregas, und die zur Zersetzung angewandte Säure enthält Ammoniak.

Wird Harnstoff für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt und über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so kommt er unter Entwickelung von Ammoniakgas ins Sieden; es setzt sich eine weifse Substanz ab, und zuletzt verwandelt sich die Masse in einen grauweifsen Körper, Cyanursäure (Cyanurensäure), welche die Zusammensetzung der wasserhaltigen Cyansäure hat. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt schwach sauer, ist wenig im Wasser löslich, röthet aber das Lackmuspapier. Durch stärkeres Erhitzen wird sie in wasserhaltige Cyansäure verwandelt, die aber nur kurze Zeit bestehen kann und sich in Cyamelid verwandelt (S. 681). — Man erhält die Cyanursäure auch, wenn man Harnsäure destillirt, wobei sich unter anderen Producten ein Sublimat bildet, das Harnstoff und Cyanursäure enthält.

Durch Einwirkung von Silber oder von Quecksilber auf Salpetersäure und Alkohol entstehen schwerlösliche krystallinische Salze, welche sich durch ein äufserst gefährliches Explodiren auszeichnen. Diese Salze enthalten eine Säure, Knallsäure genannt, welche im isolirten Zustande aber noch nicht dargestellt worden ist, und nach den damit angestellten Untersuchungen dieselbe Zusammensetzung wie die Cyansäure hat, und mit ihr daher für isomerisch angenommen wird.

Schwefelcyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure), $\text{GNS} + \text{H}$.

Diese Wasserstoffverbindung eines aus drei Elementen, aus Schwefel, Kohle und Stickstoff, zusammengesetzten Radicals, das isolirt noch nicht dargestellt worden ist, bildet eine farblose stark saure Flüssigkeit, die einen stechenden Geruch hat, welcher aber der der Cyanwasserstoffsäure gar nicht, sondern mehr der concentrirten Essigsäure ähnlich ist. Die wasserfreie Säure zersetzt sich sehr leicht von selbst, wird gelb und setzt ein gelbes Pulver ab. Auch die concentrirte wässerige Auflösung zersetzt sich nach längerer Zeit auf eine ähnliche Weise, und es scheidet sich aus ihr dasselbe gelbe Pulver ab; ein Zusatz von stärkeren Säuren

befördert die Zersetzung. Die verdünnte Säure hingegen kann lange, ohne sich zu zersetzen, aufbewahrt werden.

Die Säure bildet mit den Oxyden der Metalle die Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle), von denen die meisten im Wasser löslich sind. Sie bilden nicht eine so mannigfaltige Reihe von Doppelsalzen wie die Cyanmetalle. Das wichtigste von ihnen ist das Schwefelcyankalium (Rhodankalium), das leicht aus dem Kaliumeisencyanür dargestellt werden kann. — Wird eine Auflösung von Cyanwasserstoffsäure in Wasser mit Schwefelammonium von gelber Farbe etwas erhitzt, so wird die Auflösung farblos und es hat sich Schwefelcyan-Ammonium gebildet.

Am meisten charakteristisch ist die Einwirkung der Schwefelcyanwasserstoffsäure und der Auflösungen der Schwefelcyanmetalle auf Eisenoxydsalze, mit welchen sie eine intensiv blutrothe Auflösung bilden. Von dieser Reaction ist schon oben S. 124 ausführlich gehandelt und bemerkt worden, dass die Auflösung des Schwefelcyankaliums fast das empfindlichste Reagens für die geringsten Spuren von Eisenoxyd sind. Eben so aber dient die Eisenoxydlösung zur Entdeckung der Schwefelcyanwasserstoffsäure, wobei nur zu bemerken ist, dass eine organische Säure, die Meconsäure, welche aus dem Opium gewonnen wird, ein ganz ähnliches Verhalten gegen Eisenoxydsalze zeigt. Auch die Lösungen essigsaurer und ameisensaurer Salze röthen auf eine ähnliche Weise die Eisenoxydauflösung (siehe weiter unten), doch lange nicht so intensiv wie die Schwefelcyanwasserstoffsäure und die Meconsäure.

Wird eine so geringe Menge von Cyanwasserstoffsäure, dass man deren Gegenwart nicht mit Sicherheit auf die S. 671 angeführte Art und Weise, indem man nämlich Berlinerblau daraus darstellt, erkennen kann, mit einer geringen Menge von gelbem Schwefelammonium erwärmt, so wird letzteres entfärbt, und indem es sich in Schwefelcyan-Ammonium verwandelt, giebt es mit Eisenoxydauflösung eine blutrothe Färbung. Auf diese Weise entdeckt man ganz vortrefflich sehr kleine Mengen von Cyanwasserstoffsäure (Liebig). Es ist bei diesem Versuche nothwendig, nicht zu viel Schwefelammonium anzuwenden, weil durch den Ueberschuss desselben in der Eisenoxydauflösung Schwefeleisen gefällt werden würde. Dies ist namentlich der Fall, wenn das Ganze durch gelindes Erwärmen nicht vollständig entfärbt worden ist.

Die Auflösung des Schwefelcyankaliums bringt in der des

schwefelsauren Kupferoxyds, wenn beide nicht zu verdünnt sind, eine schwarze Fällung von Schwefelkupfercyanid hervor, welche in Chlorwasserstoffsäure nicht sehr löslich ist. Wenn beide Auflösungen verdünnt sind, so entsteht nur eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus welcher sich nach längerem Stehen ein weifser Niederschlag von Schwefelkupfercyanür absetzt. Eben so verwandelt sich durch langes Stehen der schwarze Niederschlag des Schwefelkupfercyanids in einen weifsen von Schwefelkupfercyanür. Setzt man aber zu der grünen Auflösung oder zu dem schwarzen Niederschlage ein wenig Zinnchlorür, so entsteht der weifse Niederschlag des Schwefelkupfercyanürs sogleich. Da diese weifse Fällung selbst in sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht, so sind die Auflösungen von Kupferoxyd und Kupferchlorür, welches letztere auch ohne Zusatz von Zinnchlorür die weifse Fällung bildet, gute Reagentien für Schwefelcyanmetalle, und es können auch umgekehrt diese zur Entdeckung jener dienen.

Die Auflösung des Schwefelcyankaliums giebt mit der des salpetersauren Silberoxyds einen weifsen käsigen Niederschlag von Schwefelcyansilber, der in verdünnter kalter Salpetersäure nicht löslich ist. In Ammoniak ist derselbe äufserst schwer, und besonders nur beim Erhitzen löslich. Aus der heifsen Auflösung setzt er sich beim Erkalten krystallinisch ab. Durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure wird er aus der Auflösung gefällt. Auch in einem Uebermaafs von Schwefelcyankalium ist er löslich; aus der Auflösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Schwefelammonium schwarzes Schwefelsilber niedergeschlagen.

Mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt die des Schwefelcyankaliums eine weifse voluminöse Fällung hervor, die nach längerer Zeit sich in einen krystallinischen Absatz von geringem Volumen verwandelt. Unmittelbar nach der Fällung löst sich der Niederschlag leicht beim Erhitzen in der überstehenden Flüssigkeit auf; sehr schwer und unvollständig aber, wenn er krystallinisch geworden ist.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht in der des Schwefelcyankaliums eine grauweifse Fällung; ist die Auflösung des Quecksilberoxyduls basisch, so ist der Niederschlag grau.

Leitet man durch eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium Chlorgas, so erhält man eine röthlich gelbe Fallung, die nach dem Trocknen gelb erscheint. In einer ver-

dünnten Auflösung bewirkt Chlorgas diesen Niederschlag nicht. Dieselbe Fällung wird auch durch concentrirte Salpetersäure bewirkt, wenn sie nicht im Uebermaafs zu der des Schwefelcyankaliums hinzugefügt wird. In letzterem Falle entsteht von selbst, ohne äufsere Erhitzung, nach einigen Augenblicken eine äufserst heftige Einwirkung, ohne dass sich der gelbe Körper absetzt.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure kann also besonders leicht durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze, so wie auch gegen Kupferoxydsalze erkannt werden.

LXI. Wasserstoff, H.

Der Wasserstoff ist ein farbloses geruchloses Gas, das jedoch gewöhnlich durch geringe Beimengungen einen mehr oder minder unangenehmen Geruch erhält, und in keinem anderen, als in dem gasförmigen Zustande dargestellt werden kann. Es kann angezündet werden, und brennt dann, wenn es rein ist, mit einer Flamme, die bei hellem Tageslicht kaum sichtbar ist. Hält man einen kalten Körper, z. B. einen Glascylinder, über der Flamme des Wasserstoffgases, so schlägt sich auf den Wänden desselben Wasserdampf nieder. Ist die Flamme des Wasserstoffgases leuchtender, und weifslich, bläulich, oder grünlich gefärbt, so ist das Wasserstoffgas nicht rein, sondern mit gasförmigen Wasserstoffverbindungen verunreinigt. Bisweilen steigt dann aus der Flamme des Gases ein weifser Rauch empor; dies ist namentlich der Fall, wenn das Gas mit Antimonwasserstoffgas (Seite 259), oder Arsenikwasserstoffgas (Seite 362) gemengt war. — Das Wasserstoffgas ist von allen bekannten Gasarten das leichteste.

Wenn das Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas gemengt, und das Gemenge angezündet wird, so verbrennt es mit einem sehr starken Knall, der um so gröfser ist, je mehr das Gasgemenge sich dem Verhältniss nähert, dass es dem Volumen nach zwei Drittel vom Wasserstoffgas und ein Drittel vom Sauerstoffgas enthält.

Das Oxyd des Wasserstoffs, das beim Verbrennen des Wasserstoffgases in atmosphärischer Luft oder in Sauerstoffgas sich

erzeugt, ist das Wasser. Aufserdem verbinden sich Wasserstoff und Sauerstoff noch in einem anderen Verhältniss mit einander zu Wasserstoffsuperoxyd.

Wasserstoff und Kohle verbinden sich in vielen Verhältnissen mit einander, und bilden Verbindungen, welche fest, flüssig und gasförmig sein können. Eine Menge von organischen Körpern (sehr viele flüchtige Oele) bestehen aus Kohle und Wasserstoff, und haben ungeachtet der grofsen Verschiedenheit in ihren Eigenschaften, dieselbe procentische Zusammensetzung. Die festen und flüssigen Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle rechnet man zu den organischen Substanzen, und die meisten derselben finden sich fertig gebildet in den organischen Körpern. Von den gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle bilden sich bei mehreren chemischen Processen, besonders zwei, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum und das im Maximum von Kohle.

Das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas), $C + 2H$, brennt, wenn es rein ist, angezündet, mit gelber Flamme, die an den Rändern blau ist, und nicht stark leuchtet. Es ist bei weitem leichter als atmosphärische Luft. Ist es mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt, so verpufft es, wenn es angezündet wird; um sich hierbei vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas zu verwandeln, erfordert ein Volum dieses Gases ein noch einmal so grofses Volum von Sauerstoffgas. Durch stark glühende Röhren geleitet, wird es unter Absetzung von Kohle in Wasserstoffgas verwandelt, wobei sein Volumen verdoppelt wird. Ist das Gas rein, so zeigt es keinen bestimmten Geruch. Der Gesundheit ist es nicht anders schädlich, als dass es die Respiration nicht zu unterhalten vermag. Es zeigt weder basische, noch saure Eigenschaften, verbindet sich nicht mit Basen und verändert aufgelöste Metalloxydsalze nicht. Vom Wasser wird es nicht, oder nur in aufserordentlich geringer Menge aufgelöst.

Mit Chlorgas gemengt, verbindet es sich mit demselben nicht, sondern wird bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht in Chlorwasserstoffsäure und in Kohlensäure verwandelt. Im Finstern geschieht diese Umwandlung erst nach sehr langer Zeit. Wird das Gemenge unmittelbar nach der Mengung mit einem brennenden Körper angezündet, so brennt es mit einer rothen rufsenden Flamme, und mit Absetzung von Kohle. Das An-

zünden des Gasgemenges kann auch auf die Weise stattfinden, dass man in dasselbe ein Blättchen von unächtem Blattgold (Messing) bringt. Ist das Gasgemenge in einem langen Glascylinder enthalten, so geht langsam die Flamme bis auf den Boden desselben, während die Wände mit Kohle beschlagen werden. Manchmal, aber nur selten, explodirt das Gasgemenge im feuchten Zustande beim Anzünden, aber nicht heftig und ohne Kohle abzusetzen.

Das Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas, Elaylgas), C + H, brennt, wenn es angezündet wird, mit einer stark leuchtenden gelben rufsenden Flamme. Es ist, aber nur wenig leichter als atmosphärische Luft. Durch sehr starken Druck und Erkältung kann es zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemengt, verpufft es mit sehr grofser Heftigkeit, wenn es angezündet wird; damit es vollständig in Wasser und in Kohlensäuregas verwandelt werde, muss es mit dem dreifachen Volum Sauerstoffgas gemengt worden sein. Durch stark glühende Röhren geleitet, wird es unter Absatz von Kohle zuerst in Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, und bei noch stärkerer Hitze endlich in Wasserstoffgas verwandelt. Ist das Gas rein, so hat es einen unangenehmen Geruch; häufig riecht es aber nach Aether, in welchem Fall es Aetherdampf enthält. Es hat weder basische noch saure Eigenschaften, und bringt daher in Metalloxydauflösungen keine Veränderung hervor. Vom Wasser wird es in einem geringen Maafse aufgelöst; Alkohol, Aether, fette und flüchtige Oele absorbiren mehr davon. Von wasserfreier Schwefelsäure wird es absorbirt und bildet damit eine krystallisirte Verbindung, wenn das Ganze äufserlich gut abgekühlt wird. Auch wasserhaltige concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Gas, doch nur in geringer Menge, wenn es rein ist.

Das Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle vereinigt sich mit Chlorgas zu einem farblosen ölartigen Körper von einem eigenthümlichen ätherartigen Geruch und süfslich aromatischem Geschmack (Elaylchlorür). Diese Verbindung entsteht sowohl im Sonnenlichte als auch im Dunkeln. Ein schnell bereitetes Gemenge von einem Volumen des Gases und zwei Volumen Chlorgas durch einen brennenden Körper, oder durch unächtes Blattgold entzündet, brennt mit dunkelrother Flamme unter Absetzung von Kohle, wie das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von

Kohle unter ähnlichen Umständen. Es explodirt dabei nie; der Absatz von Kohle ist aber beträchtlicher. Antimonsuperchlorid (Sb Gl⁵) absorbirt das Gas, wobei Elaylchlorür und Antimonchlorid (Sb Gl³) entstehen. — Durch die Bildung des ölartigen Körpers unterscheidet sich dieses Gas wesentlich von dem Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle.

Leitet man das Gas über erhitzte leicht reducirbare Metalloxyde, so werden dieselben reducirt, während sich Wasser und Kohlensäure bilden, Kohle sich aber nicht absetzt, wenn die Temperatur bei dem Versuche nicht zu stark erhöht wird. Chlormetalle, welche stark basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, werden von dem Gase nicht verändert, auch wenn sie während des Darüberleitens desselben stark erhitzt werden; aber flüchtige Chlorverbindungen, welche schwach basischen oder wie Säure wirkenden Oxyden entsprechen, werden, wenn sie während des Darüberleitens des Gases schwach erwärmt werden, schwarz, und werden entweder unter Entbindung von Chlorwasserstoffgas unter Abscheidung von Kohle in niedrigere Chlorstufen verwandelt, oder es verflüchtigt sich, wenn diese nicht existiren, das Chlorid unzersetzt, während Kohle zurückbleibt.

Wasserstoff und Sauerstoff in Verbindung mit Kohle allein, oder mit Kohle und Stickstoff, bilden die grofse Reihe der organischen Substanzen, die sich in chemischer Beziehung von den unorganischen Körpern besonders dadurch unterscheiden, dass, wenn sie nicht flüchtig sind, sie sich durch erhöhte Temperatur beim Ausschluss der Luft zersetzen, und aufser flüchtigen Destillationsproducten, einen schwarz gefärbten Rückstand hinterlassen, der, wenn nicht feuerbeständige unorganische Substanzen mit dem organischen Körper verbunden waren, wesentlich aus Kohle von der schwarzen Modification besteht.

Von allen organischen Substanzen haben hinsichtlich ihrer Eigenschaften gewisse organische stickstofffreie Säuren die meiste Aehnlichkeit mit den unorganischen Körpern, namentlich mit den unorganischen Säuren. Einige von diesen organischen Säuren kommen bei chemischen Untersuchungen besonders häufig vor. Sie sind daher sowohl in wissenschaftlicher, als auch in technischer Hinsicht von grofser Wichtigkeit; sie erzeugen sich bei vielen chemischen Processen und sind grofsentheils ein Gegenstand des Handels.

Nur von diesen Säuren soll im Folgenden in der Kürze das Verhalten gegen Reagentien, und die Art, wie man sie durch dieselben von einander unterscheiden kann, angeführt werden. Man kann sie in zwei Abtheilungen bringen, in solche, welche nicht ohne zersetzt zu werden sich durchs Erhitzen verflüchtigen lassen, und in solche, welche durchs Erhitzen vollständig, oder fast vollständig ohne Zersetzung verflüchtigt werden können.

Nicht-flüchtige organische Säuren.

Im freien Zustande, nur mit Wasser verbunden, schwärzen sie sich stark, wenn sie erhitzt werden, und hinterlassen nach dem Glühen in einem Reagensgläschen einen bedeutenden Rückstand von freier Kohle. Eben so werden beim Erhitzen die Salze dieser Säuren mit unorganischen Basen bedeutend geschwärzt. Die Verbindungen derselben mit den feuerbeständigen Alkalien, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde, werden durchs Erhitzen in Gemenge von kohlensauren Salzen und freier Kohle verwandelt, worin durch die Gegenwart der letzteren ein Theil des entstandenen kohlensauren Salzes Kohlensäure verlieren kann, wenn die Erhitzung sehr stark gewesen ist.

Wird die wässerige Auflösung dieser nicht flüchtigen organischen Säuren mit einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes versetzt, so kann aus dieser, vermittelst Ammoniaks oder anderer auflöslicher reiner oder kohlensaurer Basen, das Eisenoxyd nicht gefällt werden; die Auflösung bleibt vollkommen klar. Es entsteht nur dann darin ein Niederschlag von Eisenoxyd, wenn man die nicht-flüchtige organische Säure in nicht gehöriger Menge hinzugefügt hat. Eben so wird durch die Gegenwart der nicht-flüchtigen organischen Säuren die Fällung der Thonerde und sehr vieler Metalloxyde vermittelst Alkalien verhindert; nur gehört dazu eine gröfsere Menge der nicht-flüchtigen organischen Säure, als zur Verhinderung der Fällung des Eisenoxyds nöthig ist. Die Gegenwart der Metalloxyde, wenn in ihren Auflösungen nicht-flüchtige organische Säuren enthalten sind, kann vorzüglich nur durch Schwefelwasserstoff, oder nach Sättigung der Auflösung vermittelst Ammoniaks, durch Schwefelammonium erkannt werden. Um die Gegenwart der Thonerde unter diesen Umständen zu finden, muss die Auflösung abgedampft, und um die organische Säure zu zerstören, die abge-

dampfte Masse geglüht werden, worauf man, nach Behandlung des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure, die Thonerde in der Auflösung durch die gewöhnlichen Reagentien finden kann (Seite 55).

Auch andere organische nicht-flüchtige, in Wasser auflösliche Substanzen, die nicht zu den Säuren gezählt werden können, und deren wässerige Auflösung das Lackmuspapier nicht röthet, zeigen gegen die Auflösungen der Eisenoxydsalze und anderer Metalloxydsalze ein ähnliches Verhalten. Auch sie verhindern die Fällung des Eisenoxyds und anderer Basen durch Alkalien; nur wird dazu eine ungleich gröfsere Menge dieser organischen Substanzen erfordert, als von nicht-flüchtigen organischen Säuren. Zu diesen organischen Substanzen gehören Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Gummi, Stärkemehl u. s. w. Flüchtige organische Substanzen zeigen im Allgemeinen eine solche Einwirkung auf Metalloxydauflösungen nicht, und die Eisenoxydauflösung ist daher im Allgemeinen ein gutes Reagens, um in Auflösungen nicht-flüchtige organische Substanzen von flüchtigen zu unterscheiden.

Weinsteinsäure, $4C + 2H + 5O$.

Im wasserhaltigen Zustande krystallisirt die Weinsteinsäure in grofsen Krystallen, die an der Luft sich nicht verändern, und ihren Wassergehalt nicht verlieren. Sie ist im Wasser sehr leicht löslich; auch in Alkohol löst sie sich leicht.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Weinsteinsäure nach kurzer Zeit entfärbt (S. 92). — In der Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's wird die Chromsäure sehr bald auch in der Kälte zu Chromoxyd reducirt, das aber nicht durch einen Ueberschuss von Ammoniak gefällt werden kann (S. 359).

Die Weinsteinsäure bildet mit den Alkalien Salze, die im neutralen Zustande weit auflöslicher sind, als im sauren. Die sauren alkalischen Salze werden durch mehr hinzugesetzte Weinsteinsäure nicht löslicher; auch Essigsäure und andere organische Säuren befördern ihre Löslichkeit nicht, wohl aber werden sie durch starke unorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, und selbst durch Oxalsäure aufgelöst. Die Verbindungen der Weinsteinsäure mit den alkalischen Erden sind unlöslich oder schwerlöslich, werden

aber durch einen Ueberschuss von Weinsteinsäure leicht gelöst. Dasselbe findet auch bei den Verbindungen mit den meisten Metalloxyden statt; nur mit den Metalloxyden, die sehr schwache Basen sind, bildet die Weinsteinsäure sehr leicht auflösliche, zerfliefsliche Salze.

Das Verhalten der Weinsteinsäure gegen Kaliauflösungen, das für dieselbe sehr charakteristisch ist, ist schon Seite 5 erörtert worden. Zur Entdeckung kleiner Mengen von Weinsteinsäure passen übrigens Auflösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali nicht gut, da durch eine kleine überschüssige Quantität von diesen keine Fällung von zweifach-weinsteinsaurem Kali entsteht. Am besten eignen sich zur Entdeckung kleiner Mengen von Weinsteinsäure (in der Kälte) gesättigte Auflösungen von Chlorkalium, von salpetersaurem und von neutralem schwefelsauren Kali, von denen man, wenn auch ein Uebermaafs derselben zur Auflösung der Weinsteinsäure hinzugefügt wird, doch einen Absatz von zweifach-weinsteinsaurem Kali erhält, wenn nicht die Menge der Flüssigkeit dadurch so vermehrt wird, dass das entstandene saure weinsteinsaure Kali aufgelöst wird.

Dass das saure weinsteinsaure Kali in Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien, so wie in starken Säuren auflöslich ist, ist schon S. 5 angeführt worden. — Durch eine Auflösung von zweifach-schwefelsaurem Kali entsteht in Auflösungen von Weinsteinsäure, diese mögen in kleiner oder in gröfserer Menge zu jenen hinzugefügt werden, kein Absatz von zweifach-weinsteinsaurem Kali, oder, wenn viel Weinsteinsäure mit sehr wenig zweifach-schwefelsaurem Kali vermischt wird, nur ein höchst unbedeutender. In auflöslichen neutralen weinsteinsauren Salzen hingegen erzeugt sich durch eine Auflösung von zweifach-schwefelsaurem Kali ein Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali, doch darf jene nicht in einem Uebermaafse hinzugefügt werden, weil dieses dann aufgelöst wird. — Dass auch concentrirte Auflösungen von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron, mit Weinsteinsäure im Ueberschuss versetzt, Fällungen von zweifach-weinsteinsaurem Natron hervorbringen können, ist schon oben S. 12 und 13 bemerkt worden.

Eine Auflösung von Chlorcalcium, oder von einem anderen auflöslichen Kalkerdesalze, bringt in der Auflösung der Weinsteinsäure keinen Niederschlag, auch nicht nach langem Stehen, hervor. Wird die Säure indessen durch eine Base, z. B.

durch Ammoniak, gesättigt, so entsteht eine starke weifse Fällung von weinsteinsaurer Kalkerde. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt auch nach sehr langem Stehen keine Trübung in einer Auflösung von Weinsteinsäure. — Kalkwasser in solcher Menge zu einer geringen Menge von Weinsteinsäure gesetzt, dass ersteres vorwaltet und das Lackmuspapier dadurch gebläut wird, bringt sogleich in der Kälte einen Niederschlag von weinsteinsaurer Kalkerde hervor, der sich in einer geringen Menge einer Auflösung von Chlorammonium, aber nicht in reinem Ammoniak, vollständig auflöst. Auch wenn das Kalkwasser mit einem gleichen Volumen von Wasser verdünnt worden ist, entstehen diese Erscheinungen. Wenn indessen das Kalkwasser nicht vorwaltet, und Lackmuspapier, wenn auch nur schwach, geröthet wird, so erfolgt keine Ausscheidung von weinsteinsaurer Kalkerde.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Weinsteinsäure und darauf Kalihydratlösung gesetzt, so wird bei einem geringen Zusatz der Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur weinsteinsaure Kalkerde gefällt, aber durch einen Ueberschuss derselben wird dieselbe vollständig aufgelöst; die Flüssigkeit bleibt klar. Wird sie indessen dann erhitzt, so trübt sie sich stark, durch Ausscheidung von weinsteinsaurer Kalkerde, und bei bedeutenden Mengen kann die Flüssigkeit durchs Kochen zu einer Gallerte erstarren. Nach dem Erkalten verschwindet der Niederschlag vollständig, und die Flüssigkeit ist so klar, wie vor dem Erhitzen. Man kann diese Erscheinung mit derselben Flüssigkeit so oft wiederholen, wie man will. Es ist zu diesem Versuche aber nothwendig, dass die Kalihydratlösung mit nicht zu vielem kohlensauren Kali verunreinigt sei.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt in einer Auflösung von Weinsteinsäure sogleich einen starken Niederschlag von weinsteinsaurem Bleioxyd, der auch in sehr vielem Wasser nicht auflöslich ist. Durch hinzugesetztes Ammoniak wird er leicht und vollständig gelöst.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird eine Auflösung von Weinsteinsäure nicht eher getrübt, als bis so viel Ammoniak hinzugefügt worden ist, dass die Säure sich gesättigt hat. Dann entsteht ein weifser Niederschlag von weinsteinsaurem Silberoxyd. In einem Ueberschuss von Ammoniak ist derselbe leicht löslich. Durch eine Auflösung von neutralem weinsteinsauren Kali entsteht sogleich ein starker weifser Nie-

derschlag von weinsteinsaurem Silberoxyd, der durchs Kochen vollständig zu metallischem Silber reducirt wird, was bei der durch weinsteinsaures Ammoniak erzeugten Fällung nicht in diesem Maafse der Fall ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sogleich durch Weinsteinsäureauflösung ein weifser Niederschlag bewirkt.

Freie Weinsteinsäure reducirt eine Goldchloridauflösung nicht, auch selbst nicht durchs Kochen. Durch sehr langes Stehen wird nur eine unbedeutende Menge Gold von gelber Farbe abgeschieden. Wenn indessen ein Ueberschuss von Kalihydratauflösung hinzugefügt wird, so wird das Gold als ein schwarzer, fein zertheilter Niederschlag von Goldoxydul gefällt. Es geschieht dies langsam in der Kälte, schnell aber beim Erhitzen. Durch langes Kochen wird das gefällte Goldoxydul gröfstentheils in metallisches Gold verwandelt.

Uebergiefst man die Krystalle der Weinsteinsäure, oder eines weinsteinsauren Salzes, mit concentrirter Schwefelsäure, so erfolgt selbst nach langer Zeit in der Kälte keine Färbung. Die Schwefelsäure löst endlich die Weinsteinsäure auf, bleibt aber farblos. Durchs Erhitzen wird indessen die Schwefelsäure sogleich gebräunt, und endlich unter Entwickelung von schweflichter Säure ganz dunkelschwarz gefärbt. — Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte die Krystalle der Weinsteinsäure ebenfalls nach längerem Stehen und Umrühren auf, und färbt sich nach längerer Zeit in der Kälte sehr schwach bräunlich. Erhitzt man die Säure, so färbt sie sich, doch langsamer als es unter gleichen Umständen bei der nicht rauchenden Schwefelsäure der Fall ist, braun, entwickelt einen Geruch nach schweflichter Säure und wird endlich schwarz. Werden hingegen weinsteinsaure Salze mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, so wird die Säure nicht gebräunt, sondern bleibt farblos.

Wird Weinsteinsäure erhitzt, so schmilzt sie bei der ersten Einwirkung der Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei stärkerer Hitze sich bräunt, und endlich unter Ausstofsung sehr stechender Dämpfe sich verkohlt. Der Geruch der stechenden Dämpfe ist dem sehr ähnlich, der bei Erhitzung des Zuckers entsteht. Die Menge der Kohle, welche zurückbleibt, ist bedeutend. Mehrere weinsteinsauren Salze, welche ein Metalloxyd zur Base haben, entwickeln beim Erhitzen ebenfalls einen Geruch nach gebranntem Zucker, doch ist dieser weit schwächer,

als der, welcher durch Erhitzung der Säure entsteht. Beim Erhitzen der alkalischen Salze der Weinsteinsäure kann der Geruch nach gebranntem Zucker nicht bemerkt werden.

Das Verhalten der Weinsteinsäure gegen Kaliauflösungen, und selbst das der weinsteinsauren Kalkerde gegen Kalihydratauflösung zeichnet also die Weinsteinsäure besonders aus, so dass sie mit anderen Säuren, von denen bisher geredet worden, nicht verwechselt werden kann. Auch der eigenthümliche Geruch, der bei Zerstörung dieser Säure durchs Erhitzen entsteht, ist für sie charakteristisch.

Traubensäure, $4C + 2H + 5O$.

Die Traubensäure bildet im wasserhaltigen Zustande Krystalle, welche durch mäfsige Erhitzung zu einem weifsen Pulver zerfallen und die Hälfte ihres Wassergehalts verlieren. Auch durchs Liegen an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur fangen die Krystalle an zu verwittern. Im Wasser und im Alkohol ist diese Säure weniger löslich, als die Weinsteinsäure.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Traubensäure nach kurzer Zeit entfärbt. — In der Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's wird die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt, das durch Ammoniak nicht gefällt werden kann (S. 359).

Wie die Weinsteinsäure, bildet auch die Traubensäure mit den Alkalien Salze, die im neutralen Zustande weit auflöslicher sind, als im sauren. Die Verbindungen mit den alkalischen Erden sind unlöslich und schwerlöslich, werden aber durch einen Ueberschuss von Traubensäure gelöst.

Kaliauflösungen verhalten sich gegen die Traubensäure sehr ähnlich, wie gegen Weinsteinsäure (S. 5 und 692). Der Niederschlag von zweifach-traubensaurem Kali entsteht unter denselben Bedingungen, wie der des zweifach-weinsteinsauren Kali's, nur schneller, weil ersterer schwerlöslicher ist, als letzterer. Zur Entdeckung kleiner Mengen von Traubensäure wählt man am besten in der Kälte gesättigte Auflösungen von Chlorkalium, von salpetersaurem oder von neutralem schwefelsauren Kali, von denen man selbst ein Uebermaafs zur Auflösung der Traubensäure hinzufügen kann. Das zweifach-traubensaure

Kali ist, wie das zweifach-weinsteinsaure Kali, in Auflösungen von reinen und kohlensauren Alkalien löslich, so wie auch in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure; daher entsteht in Auflösungen von Traubensäure keine Ausscheidung von saurem traubensauren Kali durch eine Auflösung von zweifach-schwefelsaurem Kali; wohl aber in auflöslichen neutralen traubensauren Salzen, wenn jene Auflösung nicht in einem zu grofsen Uebermaafs hinzugefügt wird.

Durch concentrirte Auflösungen von Natronhydrat wird bei einem Ueberschuss von Traubensäure keine Ausscheidung von zweifach-traubensaurem Natron bewirkt. Sind die Auflösungen sehr concentrirt, so setzt sich zuvor etwas zweifach-traubensaures Natron ab, aber in deutlichen regelmäfsigen Krystallen.

In einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium wird durch eine Auflösung von Traubensäure fast sogleich ein starker Niederschlag von traubensaurer Kalkerde hervorgebracht; in einer verdünnten erfolgt dieser erst nach einiger Zeit. In einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt Traubensäure sogleich keine Fällung; aber schon nach einer Viertelstunde oder selbst nach noch kürzerer Zeit fängt die Auflösung an sich zu trüben, und nach längerer Zeit setzt sich ein Niederschlag von traubensaurer Kalkerde ab. Kalkwasser zu einer Auflösung von Traubensäure gesetzt, bringt sogleich in der Kälte einen Niederschlag von traubensaurer Kalkerde selbst dann hervor, wenn dasselbe noch nicht vorwaltet, und hineingelegtes Lackmuspapier geröthet wird. Die traubensaure Kalkerde ist in einer Auflösung von Chlorammonium beinahe unlöslich; es gehört wenigstens eine sehr bedeutende Menge dieser Auflösung dazu, um eine kleine Menge des Niederschlags aufzulösen.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Traubensäure gesetzt, und sogleich darauf Kalihydratlösung, so schlägt sich traubensaure Kalkerde nieder, von welcher ein sehr grofses Uebermaafs von Kalilösung beinahe alles auflöst. In dieser Auflösung wird durch Kochen zwar ein Niederschlag erzeugt, der beim Erkalten wieder verschwindet, aber die Menge desselben ist, schon weil in der Auflösung nur wenig traubensaure Kalkerde aufgelöst sein kann, nur unbedeutend, und nicht mit dem starken Niederschlage zu vergleichen, der unter ähnlichen Umständen durch die weinsteinsaure Kalkerde erzeugt wird.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch eine Auflösung von Traubensäure sogleich ein dicker, weifser Niederschlag von traubensaurem Bleioxyd hervorgebracht, der in freiem Ammoniak leicht auflöslich ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch eine Auflösung von Traubensäure sogleich keine Fällung, nach einiger Zeit scheidet sich indessen etwas traubensaures Silberoxyd aus, das als ein starker, weifser Niederschlag fällt, wenn die freie Säure mit Ammoniak gesättigt wird. In einem Uebermaafse von Ammoniak ist es löslich.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sich durch Traubensäure sogleich eine weifse Fällung von traubensaurem Quecksilberoxydul.

Gegen eine Goldchloridauflösung verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure (S. 694).

Uebergiefst man die Krystalle der Traubensäure, oder eines traubensauren Salzes, mit concentrirter Schwefelsäure, so löst diese etwas Traubensäure auf; es erfolgt indessen auch nach längerer Zeit in der Kälte keine Färbung. Erhitzt verhält sich die Schwefelsäure gegen Traubensäure wie gegen Weinsteinsäure (S. 694). — Rauchende Schwefelsäure färbt in der Kälte die Traubensäure selbst in langer Zeit nicht, oder doch äufserst schwach braun. Erhitzt entwickelt sie einen Geruch von schweflichter Säure, bleibt aber dabei ganz farblos, was ein charakteristisches Unterscheidungsmittel der Traubensäure von der Weinsteinsäure ist. Eben so verhalten sich die traubensauren Salze.

Beim Erhitzen verhalten sich die Traubensäure und deren Salze sehr ähnlich der Weinsteinsäure und ihren Salzen. Die Säure und mehrere metallische Salze derselben entwickeln denselben Geruch nach gebranntem Zucker, wie dies bei der Weinsteinsäure der Fall ist.

Die Traubensäure unterscheidet sich also von der Weinsteinsäure, mit welcher sie am leichtesten, besonders hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Kaliauflösungen, verwechselt werden kann, vorzüglich durch das Verhalten der durch Kalkwasser erzeugten Fällung gegen Chlorammonium, so wie durch das gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Von der Oxalsäure, welcher sie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen schwefel-

saure Kalkerdeauflösung ähnlich ist, unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten beim Erhitzen und gegen concentrirte Schwefelsäure. Die traubensauren Salze unterscheiden sich ebenfalls hierdurch wesentlich von den oxalsauren.

Citronensäure, 4C + 2H + 4O.

Die Citronensäure kann im freien Zustande verschiedene Mengen von Wasser enthalten, und kann dann entweder in Gestalt von grofsen Krystallen, oder als eine nicht krystallinische Masse erhalten werden. Die Säure im reinen Zustande bleibt an der Luft unverändert, verwittert oder zerfliefst nicht. Sie ist im Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Citronensäure entfärbt, aber langsamer als durch Weinsteinsäure und durch Traubensäure. — Auch in der Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's wird die Chromsäure später durch Citronensäure zu Chromoxyd reducirt, als durch Weinstein- und Traubensäure (S. 359).

Mit Alkalien bildet die Citronensäure auflösliche Salze, die durch einen Ueberschuss von Säure nicht schwerlöslicher werden. Mit den alkalischen Erden und den meisten Metalloxyden bildet sie schwer- oder unlösliche, mit den Metalloxyden hingegen, welche schwache Basen sind, leichtlösliche Verbindungen.

Kaliauflösungen scheiden unter keinen Verhältnissen schwerlösliche Niederschläge aus Auflösungen von Citronensäure und auflöslichen citronensauren Salzen aus.

In einer Auflösung von Chlorcalcium bewirkt eine Auflösung von Citronensäure keine Fällung, Wird die Säure durch Ammoniak gesättigt, so entsteht ein Niederschlag von citronensaurer Kalkerde, wenn die Auflösungen nicht sehr verdünnt sind. In etwas mehr verdünnten Auflösungen entsteht in der Kälte sogleich kein Niederschlag; nach einigen Stunden setzt sich jedoch ein Niederschlag von citronensaurer Kalkerde ab, der im Anfange unbedeutend ist, sich aber nach längerer Zeit vermehrt. Wenn man indessen unmittelbar, nachdem man die Auflösungen in der Kälte vermischt und keine Fällung erhalten hat, das Ganze kocht, so wird dadurch plötzlich die ganze Menge der citronensauren Kalkerde gefällt, die in Chlorammonium nicht auflöslich ist. Auflösungen neutraler citronensaurer Salze, wie z. B. von citronensaurem Natron mit Chlorcalcium behan-

delt, verhalten sich eben so. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde erzeugt auch nach langem Stehen keine Fällung mit einer Auflösung von Citronensäure, selbst wenn das Ganze gekocht wird. — Kalkwasser zu einer Auflösung von Citronensäure gesetzt, so dass Lackmuspapier dadurch gebläut wird, bringt in der Kälte nur dann eine sehr geringe Fällung hervor, wenn die Auflösungen sehr concentrirt sind und ein sehr grofses Uebermaafs von Kalkwasser vorhanden war. Wird indessen das Kalkwasser mit der Citronensäure gekocht, so trübt sich das Ganze stark und setzt einen bedeutenden Niederschlag von citronensaurer Kalkerde ab, von welchem der gröfste Theil sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Es ist indessen, um diese Erscheinung hervorzubringen, nothwendig, dass das Uebermaafs des Kalkwassers bedeutend sei. Ist dies nicht der Fall, und hat man nur so viel Kalkwasser angewandt, dass die Säure nur ein wenig übersättigt ist, doch so, dass Lackmuspapier dadurch schon ziemlich stark gebläut werden kann, so erhält man weder in der Kälte, noch durchs Kochen eine Fällung von citronensaurer Kalkerde. Ist der Ueberschuss des Kalkwassers ein wenig bedeutender, so entsteht in der Kälte keine Trübung; durchs Kochen erzeugt sich ein Niederschlag von citronensaurer Kalkerde, der beim Erkalten vollständig verschwindet. Durch neues Kochen wird er wieder hervorgebracht und verschwindet wiederum beim Erkalten; eine Erscheinung, die so oft wiederholt werden kann, bis ein grofser Theil der Kalkerde im Kalkwasser durch den Einfluss der atmosphärischen Luft in kohlensaure Kalkerde verwandelt worden ist.

Wird zu einer Auflösung von Chlorcalcium eine Auflösung von Citronensäure gesetzt, und darauf Kalihydratlösung, so erfolgt, wenn die Auflösungen nicht zu verdünnt sind, eine Fällung von citronensaurer Kalkerde, die durchs Kochen nicht verändert wird.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch Citronensäure sogleich ein starker Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd erzeugt, der in Ammoniak schwer auflöslich ist. Am leichtesten ist er darin auflöslich, wenn ein bedeutender Ueberschuss von Citronensäure angewandt worden war.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Citronensäure nicht getrübt. Wird die Säure mit Ammoniak gesättigt, so fällt ein weifser Niederschlag von citronensau-

rem Silberoxyd, der in einem Ueberschusse von Ammoniak auflöslich ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht durch Citronensäure sogleich ein weifser Niederschlag von citronensaurem Quecksilberoxydul.

Gegen eine Goldchloridauflösung verhält sich die Citronensäure wie Weinsteinsäure (S. 694).

Durch concentrirte Schwefelsäure werden in der Kälte die Citronensäure und die citronensauren Salze aufgelöst, ohne sich selbst nach längerer Zeit zu färben. Beim Schütteln wird die Säure blasig und schäumt durch sich entwickelndes Gas. Beim Erhitzen vermehrt sich dieses Schäumen bedeutend; das entweichende Gas brennt angezündet wie Kohlenoxydgas mit blauer Flamme; die Schwefelsäure färbt sich aber dabei nicht, und es entwickelt sich kein Geruch nach schweflichter Säure. Nur nach längerem Kochen wird die Säure braun, endlich schwarz, und entwickelt dann schweflichte Säure. — Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte die Citronensäure ohne Erzeugung von Blasen auf und bleibt dabei ungefärbt. Durchs Erhitzen wird ebenfalls ein mit blauer Flamme brennendes Gas entwickelt. Nach langem Kochen färbt sich die Schwefelsäure unter Entwickelung von schweflichter Säure schwarz.

Beim Erhitzen schmilzt die Citronensäure zu einer farblosen Flüssigkeit, färbt sich darauf braun und schwarz unter Ausstofsung sehr stechender saurer Dämpfe, die aber nicht denen des gebrannten Zuckers im Geruche ähnlich sind. Die Kohle, welche nach dem Erhitzen zurückbleibt, ist nicht so bedeutend, wie bei der Weinsteinsäure.

Die Citronensäure im freien Zustande lässt sich also besonders leicht durch ihr Verhalten zum Kalkwasser, und in ihren Salzen durch ihr Verhalten gegen Chlorcalcium erkennen. Von der Weinsteinsäure und Traubensäure kann sie auch durch Kalilösungen unterschieden werden.

Aepfelsäure, $4C + 2H + 4O$.

Im krystallisirten Zustande zerfliefst sie leicht an der Luft durch Anziehung von Wasser, und bildet dann einen Syrup. In Wasser und auch in Weingeist ist die Säure leicht auflöslich.

Die Auflösung der Aepfelsäure entfärbt die des rothen übermangansauren Kali's nach einiger Zeit. — In der Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's wird durch sie die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt.

Mit den Alkalien bildet die Aepfelsäure leicht auflösliche Salze, die durch einen Säureüberschuss nicht schwerlöslich werden. Auch mit den meisten anderen Basen bildet sie auflösliche Verbindungen.

Kaliauflösungen bringen in Auflösungen von Aepfelsäure und von auflöslichen äpfelsauren Salzen unter keinen Umständen schwerlösliche Niederschläge hervor.

Eine Auflösung von Chlorcalcium wird von einer Auflösung von Aepfelsäure nicht getrübt, auch dann nicht, wenn man die Säure durch Ammoniak sättigt. Fügt man dann indessen Alkohol zu der Flüssigkeit, so wird die äpfelsaure Kalkerde als ein weifser Niederschlag ausgeschieden. — Eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde und selbst Kalkwasser, letzteres im Ueberschusse, zu einer Auflösung von Aepfelsäure gesetzt, bringen keine Fällung hervor.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt die Auflösung von Aepfelsäure sogleich eine starke Fällung von äpfelsaurem Bleioxyd, die durchs Kochen der Flüssigkeit zusammenbackt und zähe wird wie ein Harz, das mit kochendem Wasser behandelt worden ist. In mehr freier Aepfelsäure wird der Niederschlag wieder gelöst, aus dieser Auflösung indessen gefällt, wenn die freie Säure mit Ammoniak gesättigt wird. Noch mehr hinzugefügtes Ammoniak löst indessen den Niederschlag vollständig auf.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch eine Auflösung von Aepfelsäure nicht getrübt. Wird die freie Säure mit Ammoniak gesättigt, so entsteht ein weifser Niederschlag von äpfelsaurem Silberoxyd, der nach einiger Zeit schon in der Kälte schwärzlich oder grau wird. In mehr hinzugefügtem Ammoniak ist er leicht auflöslich.

In einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird durch eine Auflösung von Aepfelsäure sogleich ein weifser Niederschlag von äpfelsaurem Quecksilberoxydul erzeugt.

Goldchloridauflösung verhält sich gegen eine Auflösung von Aepfelsäure wie gegen Weinsteinsäure (S. 694).

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch Aepfelsäure

und äpfelsaure Salze in der Kälte nicht braun. Nach längerem Erhitzen wird sie unter Entwickelung eines Geruchs von schweflichter Säure braun und schwarz. — Rauchende Schwefelsäure löst die Aepfelsäure und die äpfelsauren Salze in der Kälte auf, ohne sich zu färben. Auch erhitzt färbt sie sich nicht, entwickelt auch nach langem Kochen keinen Geruch nach schweflichter Säure und bleibt farblos. Dies unterscheidet die Aepfelsäure von der Citronensäure (S. 700).

Beim Erhitzen schmilzt die Aepfelsäure. Es entwickeln sich aus der erhitzten Säure stechende saure Dämpfe. Sie verwandelt sich zuerst in Fumarsäure, und diese sublimirt sich vollständig als Maleïnsäure (Mafursäure) zu einem krystallinischen Sublimate, während gewöhnlich nur eine sehr geringe Menge von Kohle zurückbleibt.

Die Aepfelsäure unterscheidet sich also besonders durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser und Chlorcalcium von den organischen Säuren, von denen im Vorhergehenden die Rede gewesen ist.

Flüchtige organische Säuren.

Im freien Zustande, nur mit Wasser verbunden, verflüchtigen sich diejenigen dieser Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, vollständig, ohne eine bedeutende Menge von Kohle zu hinterlassen. Diejenigen von ihnen, welche in fester Gestalt erhalten werden können, hinterlassen beim Erhitzen beim Ausschluss der Luft oft eine sehr geringe Menge Kohle, besonders wenn sie nicht ganz rein sind. Die Menge dieser Kohle ist indessen in allen Fällen bei weitem unbedeutender, als die, welche durchs Erhitzen der nicht flüchtigen organischen Säuren entsteht. — Die Salze dieser Säuren mit den feuerbeständigen Alkalien, mit der Baryt-, der Strontian- und der Kalkerde werden durchs Erhitzen in kohlensaure Salze, gemengt mit freier Kohle, verwandelt; bei vorsichtigem Erhitzen kann in manchen Fällen die Menge der freien Kohle sehr gering sein und fast ganz fehlen. — Wird zu der Auflösung dieser Säuren, oder zu der ihrer auflöslichen Salze, eine Eisenoxydauflösung hinzugefügt, so kann die ganze Menge des Eisenoxyds derselben gefällt werden, wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak, oder von einer anderen

auflöslichen Base hinzufügt. Dasselbe ist auch der Fall, wenn statt der Eisenoxydauflösung eine Auflösung von Thonerde oder von anderen Metalloxyden angewandt wird.

Bernsteinsäure, $4C + 2H + 3O$.

Die Bernsteinsäure kann im reinen Zustande in grofsen geruchlosen Krystallen erhalten werden. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, in warmem hingegen weit leichter; aus der warmen concentrirten Auflösung scheidet sich beim Erkalten ein grofser Theil der aufgelösten Säure krystallinisch ab. Auch im Alkohol ist sie auflöslich, aber fast unauflöslich in Terpenthinöl. Erhitzt brennt sie mit blauer, nicht rufsiger Flamme.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Bernsteinsäure in der Kälte nicht entfärbt. — Auch in der Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's findet durch Bernsteinsäure keine Veränderung und keine Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd statt.

Die Bernsteinsäure bildet mit den meisten Basen auflösliche Salze. Mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, bildet sie schwer- oder unlösliche Verbindungen; sie zeigt also in dieser Hinsicht das entgegengesetzte Verhalten wie die nichtflüchtigen organischen Säuren.

In einer Auflösung von Chlorcalcium wird keine Fällung durch eine Auflösung der Bernsteinsäure hervorgebracht, auch nicht, wenn man die freie Säure durch Ammoniak sättigt. Eben so wenig wird durch ein anderes Kalkerdesalz, oder durch Kalkwasser, eine Trübung in Auflösungen der Bernsteinsäure erzeugt.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt in einer Auflösung von Bernsteinsäure eine Fällung von bernsteinsaurem Bleioxyd, die sowohl in mehr hinzugefügter freier Bernsteinsäure, als auch in einem Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyd auflöslich ist.

In einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht durch eine Auflösung von Bernsteinsäure keine Fällung. Nach längerer Zeit scheidet sich etwas bernsteinsaures Silberoxyd aus. Durch Sättigung der freien Säure mit Ammoniak entsteht sogleich ein weifser Niederschlag von bernsteinsaurem

Silberoxyd, der durch mehr hinzugefügtes Ammoniak leicht aufgelöst wird.

Durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sich in einer Auflösung von Bernsteinsäure sogleich ein weifser Niederschlag von bernsteinsaurem Quecksilberoxydul.

Eine Goldchloridauflösung wird durch eine Auflösung von Bernsteinsäure nicht reducirt, auch nicht beim Erhitzen. Setzt man einen Ueberschuss von Kalihydratauflösung hinzu, so wird auch in diesem Falle noch keine Reduction, selbst nicht beim Erhitzen, bewirkt; erst nach langer Zeit setzt sich ein schwarzer Niederschlag von Goldoxydul ab.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt, wenigstens nach einiger Zeit, in einer Auflösung von Bernsteinsäure eine zimmetbraune, voluminöse Fällung von bernsteinsaurem Eisenoxyd hervor, aber das Eisenoxyd kann nicht vollständig durch freie Bernsteinsäure gefällt werden. Wird indessen die Säure genau durch Ammoniak gesättigt, so wird der Niederschlag bedeutender, und die ganze Menge des Eisenoxyds als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt, wenn genug Bernsteinsäure vorhanden war. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser unlöslich. Durch warmes Wasser, oder durchs Kochen mit Wasser kann er zersetzt werden, indem sich dann ein basisches Salz absetzen kann, während etwas Eisenoxyd gelöst wird. — Werden neutrale Auflösungen von einem Eisenoxydsalze und einem bernsteinsauren Salze mit einander vermischt, so erzeugt sich die Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds sogleich. Durch freie Säuren wird der Niederschlag gelöst, durch überschüssiges Ammoniak wird das bernsteinsaure Eisenoxyd dunkler, minder voluminös, und in reines Eisenoxydhydrat verwandelt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte die reine Bernsteinsäure auf und bleibt dabei farblos. Beim Erhitzen wird sie erst nach längerem Kochen braun und schwarz, unter Entwickelung von schweflichter Säure. — Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte die reine Bernsteinsäure ebenfalls zu einer farblosen Auflösung auf. Nach längerem Kochen wird sie, unter Entwickelung von schweflichter Säure, braun und schwarz.

Selbst die reinste Bernsteinsäure hinterlässt nach dem Erhitzen etwas Kohle, deren Menge zwar bei weitem geringer ist, als die, welche nach dem Erhitzen nicht flüchtiger organischer

Säuren zurückbleibt, aber doch etwas bedeutender, als die, welche bei der Verflüchtigung aller anderen flüchtigen organischen Säuren entsteht.

Die Bernsteinsäure kann also von den organischen Säuren, von denen im Vorhergehenden gehandelt wurde, durch ihre Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen eine Eisenoxydauflösung leicht unterschieden werden. Sollte sie durch fremde Stoffe, namentlich durch Bernsteinöl, verunreinigt sein (in welchem Falle sie nicht geruchlos ist), so könnten diese Erkennungsmittel oft minder charakteristisch werden, indem dann bei Erhitzung der Säure ziemlich viel Kohle zurückbleibt, und die fremden Stoffe die Fällbarkeit des Eisenoxyds durch einen Ueberschuss von Ammoniak verhindern können. In diesem Falle unterscheidet sie sich von Weinstein-, Trauben- und Citronensäure durch ihr Verhalten gegen Chlorcalcium und Kalkwasser; und von der Aepfelsäure durch ihr Verhalten gegen essigsaures Bleioxyd, und durch die Eigenschaften des äpfelsauren Bleioxyds.

Benzoësäure, 14C + 5H + 3O.

Die Benzoësäure bildet krystallinische Blättchen, oder nach der Sublimation Nadeln von starkem Glanze. Im reinsten Zustande ist sie geruchlos, erhitzt schmilzt sie, stöfst Dämpfe aus, die stark zum Husten reizen, und brennt angezündet mit stark leuchtender rufsiger Flamme. In kaltem Wasser ist sie sehr schwerlöslich, in warmem Wasser löst sie sich in bei weitem gröfserer Menge; beim Erkalten der heifsen Auflösung scheidet sich der gröfste Theil der aufgelösten Säure krystallinisch aus. In Alkohol ist sie weit auflöslicher als in Wasser; eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchicht getrübt. In Terpenthinöl löst sie sich besonders durchs Erhitzen in sehr grofser Menge auf; beim Erkalten der Auflösung scheidet sich, wie aus der erkalteten wässerigen Auflösung, ein grofser Theil der Säure wieder aus.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Benzoësäure in der Kälte nur sehr langsam entfärbt, und erst nach langer Zeit Manganoxyd abgeschieden. — In der Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's wird durch

Benzoësäure keine Veränderung bewirkt, und die Chromsäure nicht zu Chromoxyd reducirt.

Die Benzoësäure bildet mit den meisten starken Basen auflösliche Salze, die fast alle auflöslicher in Wasser sind, als die Säure selbst. Wird daher zu der Auflösung eines benzoësauren Salzes eine stärkere Säure gesetzt, die sich mit der Base des Salzes zu einer auflöslichen Verbindung vereinigt, so wird der gröfste Theil der Benzoësäure als ein weifses Pulver ausgeschieden, mit der Flüssigkeit im Anfange eine Milch bildend. Diese Erscheinung ist für die benzoësauren Salze sehr charakteristisch. — Mit sehr schwachen Basen bildet die Benzoësäure Verbindungen, welche im Wasser schwer- oder unlöslich sind.

In einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird durch eine in der Kälte gesättigte Auflösung der Benzoësäure keine Fällung bewirkt, wohl aber erzeugt sich ein, wiewohl nicht sehr bedeutender Niederschlag von benzoësaurem Bleioxyd, wenn die Säure durch Ammoniak gesättigt wird. In überschüssigem Ammoniak ist er nicht löslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt keine Fällung in einer Auflösung von Benzoësäure. Wird indessen die freie Säure durch Ammoniak gesättigt, so bildet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag von benzoësaurem Silberoxyd, der in einem Ueberschusse von Ammoniak leicht auflöslich ist.

Eine Goldchloridauflösung verhält sich gegen eine Auflösung von Benzoësäure auf eine ähnliche Weise, wie gegen Bernsteinsäure (S. 704).

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in einer Auflösung von Benzoësäure eine voluminöse isabellgelbe Fällung von benzoësaurem Eisenoxyd hervor. Wird die freie Säure genau durch Ammoniak gesättigt, so scheidet sich die ganze Menge des Eisenoxyds als benzoësaures Eisenoxyd aus, wenn genug Benzoësäure vorhanden war. Der Niederschlag ist noch voluminöser, als der des bernsteinsauren Eisenoxyds. Werden neutrale Auflösungen eines benzoësauren Alkali's und eines Eisenoxydsalzes mit einander vermischt, so erzeugt sich dieser Niederschlag sogleich. Durch freie Säuren wird der Niederschlag sogleich zersetzt; er wird davon aufgelöst, aber zugleich scheidet sich Benzoësäure als eine weifse Fällung aus, was nur dann nicht der Fall ist, wenn die Menge des Niederschlags zu gering, und die der Flüssigkeit, aus welcher er gefällt worden ist, zu

bedeutend war; in diesem Fall bleibt die ausgeschiedene Benzoësäure aufgelöst. Durch überschüssiges Ammoniak wird das benzoësaure Eisenoxyd in reines Eisenoxydhydrat verwandelt, es wird dunkler und minder voluminös.

Concentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte die Benzoësäure, wenn sie rein ist, nicht braun; auch durchs Erhitzen färbt sie sich nicht, und es wird keine schweflichte Säure entwickelt. — Eben so verhält sich rauchende Schwefelsäure gegen reine Benzoësäure. Ist die Benzoësäure nicht rein, so wird sie durch concentrirte Schwefelsäure schon in der Kälte braun gefärbt.

Reine Benzoësäure lässt sich vollständig sublimiren, und hinterlässt nur eine sehr geringe Spur von Kohle. Ist sie unrein, so ist die Menge der Kohle bedeutender.

Die Benzoësäure wird also besonders leicht erkannt durch ihre Flüchtigkeit, durch ihre leichte Auflöslichkeit in Alkalien, und besonders durch die Fällbarkeit der Benzoësäure aus ihren nicht gar zu verdünnten alkalischen Auflösungen, vermittelst Säuren, so wie durch das Verhalten gegen Eisenoxydauflösungen.

Essigsäure, $4C + 3H + 3O$.

Die Essigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im concentrirten Zustande einen sehr stechenden Geruch hat. Mit der zu ihrem Bestehen nöthigen Menge Wasser verbunden, krystallisirt sie bei niedriger Temperatur. In Alkohol löst sie sich auf; sie ist vollständig flüchtig. Die Dämpfe der concentrirten Säure brennen angezündet mit blauer Flamme.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Essigsäure nicht entfärbt, wenn sie rein ist (S. 93). Enthält sie aber Chlorwasserstoffsäure oder enthält die Auflösung Chlorkalium, so kann entweder eine gänzliche Entfärbung stattfinden, oder die Uebermangansäure bis zu Manganoxyd reducirt werden. — Die Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's wird durch Essigsäure nicht verändert, und die Chromsäure nicht zu Chromoxyd reducirt, auch nicht wenn das Ganze gekocht wird (S. 359).

Die Essigsäure bildet mit den meisten Basen Salze, welche in Wasser und auch in Alkohol auflöslich sind. Auch das es-

sigsaure Bleioxyd ist in Alkohol löslich. Nur sehr wenige neutrale essigsaure Salze sind schwerlöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch freie Essigsäure nicht getrübt, wenn dieselbe etwas verdünnt ist. In concentrirter Essigsäure entsteht ein Niederschlag, der aber bedeutender wird, wenn die freie Säure auch nur zum Theil mit Ammoniak gesättigt wird. Wird sie vollständig damit gesättigt, oder wendet man die Auflösung eines neutralen essigsauren Salzes an, so wird der Niederschlag noch weit bedeutender. Die Fällung des essigsauren Silberoxyds ist krystallinisch; sie löst sich durch vieles Wasser und durchs Erhitzen auf, beim Erkalten der Flüssigkeit indessen krystallisirt sie wieder heraus. In mehr hinzugefügtem Ammoniak ist sie auflöslich.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in Essigsäure sogleich einen krystallinischen Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul hervor, der durchs Erhitzen der Flüssigkeit sich auflöst, durchs Erkalten aber wieder aus derselben herauskrystallisirt. Durchs Erhitzen wird ein sehr geringer Theil des Quecksilbers metallisch ausgeschieden, und färbt den Niederschlag etwas graulich. Die Essigsäure giebt, selbst noch ziemlich verdünnt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, eine krystallinische Fällung. Durch Vermischen von Auflösungen neutraler essigsaurer Salze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erzeugt sich der Niederschlag von essigsaurem Quecksilberoxydul noch vollständiger.

Aus einer Goldchloridauflösung wird durch Essigsäure und durch Auflösungen neutraler essigsaurer Salze Gold nicht reducirt, selbst nicht wenn das Ganze erhitzt wird. Setzt man aber einen Ueberschuss von Kalihydratauflösung hinzu, so entsteht nach einiger Zeit eine schwarze Fällung von Goldoxydul.

Eine Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in Essigsäure keine sichtliche Veränderung hervor. Wird indessen die Säure durch Ammoniak gesättigt, oder der Sättigung nur nahe gebracht, so wird die Flüssigkeit ziemlich intensiv blutroth gefärbt. Dasselbe geschieht, wenn Auflösungen neutraler essigsaurer Salze mit einer neutralen Eisenoxydauflösung vermischt werden. Freie Säuren, doch nicht Essigsäure, zerstören diese blutrothe Farbe, und bringen die gelbliche der Eisenoxydauflösung wieder hervor. Durch Ueberschuss von Ammoniak wird der ganze Gehalt des Eisenoxyds vollständig aus der

Auflösung gefällt. — Das Verhalten der Essigsäure gegen Eisenoxydauflösungen ist für dieselbe besonders charakteristisch. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass manche basische Eisenoxydauflösungen, namentlich die des basischen Eisenchlorids, eine rothe Farbe besitzen, die Aehnlichkeit mit der des essigsauren Eisenoxyds hat. Auf die Aehnlichkeit mit dem Eisenrhodanid ist schon S. 684 hingewiesen worden.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus essigsauren Salzen, besonders beim Erhitzen, Essigsäure, welche durch den Geruch erkannt werden kann. Die Säure färbt sich durchs Erhitzen dabei nicht. — Rauchende Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte aus essigsauren Salzen Essigsäure unter heftigem Aufbrausen; auch sie wird dabei durch Erhitzen nicht gefärbt.

Die essigsauren Salze werden durchs Erhitzen zerstört; die Salze, welche ein Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, verwandeln sich durch schnelles Erhitzen in kohlensaure Salze, gemengt mit Kohle. Essigsaure Salze, mit Metalloxyden zur Base, hinterlassen sehr häufig regulinisches Metall mit Kohle gemengt; oder das Oxyd, wenn es nicht leicht reducirt werden kann, bleibt als solches mit Kohle gemengt zurück. Beim Erhitzen der essigsauren Salze findet sich unter den Destillationsproducten fast immer Essigsäure und Essiggeist in verschiedenen Verhältnissen. Salze mit starken Basen geben äufserst wenig von ersterer und viel von letzterem; essigsaure Salze mit schwacher Base verhalten sich in dieser Hinsicht umgekehrt.

Die Essigsäure zeichnet sich also im freien Zustande durch ihren Geruch und ihre Flüchtigkeit aus; in den Auflösungen ihrer Salze durch das Verhalten gegen Eisenoxydauflösungen, und in den festen Salzen durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Durch diese Eigenschaften unterscheiden sich die essigsauren namentlich auch von den milchsauren Salzen, die lange mit jenen für identisch gehalten worden sind, aber in der That sehr wenig Aehnlichkeit mit ihnen haben.

Ameisensäure (Formylsäure), $2C + H + 3O$.

Die Ameisensäure ist eine farblose, saure Flüssigkeit von einem stechenden Geruche, der aber von dem der Essigsäure

verschieden ist. Sie ist vollständig flüchtig. Mit der geringsten Menge Wasser verbunden, brennt der Dampf mit blauer Flamme.

Die Auflösung des rothen übermangansauren Kali's wird durch Ameisensäure nach kurzer Zeit entfärbt, und etwas Manganoxyd abgeschieden (S. 93). Sie unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der Essigsäure. — Dagegen verändert die Ameisensäure die Auflösung des zweifach-chromsauren Kali's nicht, und reducirt in derselben die Chromsäure nicht zu Chromoxyd, selbst nicht beim Kochen.

Die Ameisensäure bildet mit den meisten Basen Salze, die in Wasser auflöslich sind, doch sind sie im Allgemeinen weniger auflöslich, als die entsprechenden essigsauren Salze. Einige ameisensauren Salze sind in Weingeist auflöslich, aber die meisten sind darin unauflöslich, wie z. B. das ameisensaure Bleioxyd, während die entsprechenden essigsauren Salze in Weingeist auflöslich sind.

Eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt in der Auflösung eines ameisensauren Salzes, wenn dieselbe nicht sehr concentrirt ist, keine Fällung, setzt man Ammoniak hinzu, so erhält man einen geringen Niederschlag.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Auflösung eines ameisensauren Salzes sogleich einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von ameisensaurem Silberoxyd hervor, der aber sehr bald dunkler zu werden anfängt, indem das Silber durch Reduction sich metallisch ausscheidet. Schon in der Kälte geschieht nach einiger Zeit die Reduction vollständig, und das Silber bekleidet dann zum Theil als ein metallischer Ueberzug die Wände des Gefäfses. Schneller geschieht dies beim Erhitzen. In verdünnten Auflösungen erfolgt zwar keine Fällung von ameisensaurem Silberoxyd, aber die Reduction des Silberoxyds findet auch statt. — Durch freie Ameisensäure kann ebenfalls in der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds ein weifser Niederschlag von ameisensaurem Silberoxyd entstehen, das sich eben so leicht auf die beschriebene Weise zersetzt; wenn die Säure verdünnt ist, so erfolgt kein Niederschlag, aber dennoch eine Reduction des Silberoxyds. — Uebersättigt man indessen die Ameisensäure durch Ammoniak, so wird diese Flüssigkeit durch hinzugefügtes salpetersaures Silberoxyd nicht reducirt, selbst nicht beim Erhitzen. Auch wenn man zu der Auflösung eines neutralen ameisensauren Salzes Ammoniak

hinzufügt, und dann salpetersaures Silberoxyd, so erfolgt keine Reduction des Silberoxyds.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bringt in den Auflösungen ameisensaurer Salze sogleich einen weifsen Niederschlag von ameisensaurem Quecksilberoxydul hervor, der indessen nach einiger Zeit schon in der Kälte durch reducirtes Quecksilber grau wird. Nach längerer Zeit hat sich schon in der Kälte alles Quecksilber metallisch ausgeschieden. Erhitzen beschleunigt diese Zersetzung bedeutend.

Eine Auflösung von Quecksilberchlorid erzeugt in der Auflösung eines ameisensauren Salzes eine weifse Fällung von Quecksilberchlorür. In der Kälte geschieht dies langsam, schnell aber beim Erhitzen. Durch einen grofsen Ueberschuss des ameisensauren Salzes und durch langes Kochen wird das Quecksilberchlorür endlich, aber langsam und schwer in metallisches Quecksilber verwandelt.

Aus einer Goldchloridauflösung, wenn sie mit dem ameisensauren Salze vermischt wird, scheidet sich schon in der Kälte nach einiger Zeit das Gold metallisch aus, und bedeckt als ein glänzend gelber Ueberzug die Wände des Gefäfses. Setzt man, ehe die Reduction des Goldes anfängt, ein Uebermaafs von Kalihydratauflösung hinzu, so fängt nach einiger Zeit Goldoxydul als eine schwarze Fällung sich auszuscheiden an.

Die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes wird durch die Auflösung eines ameisensauren Salzes eben so blutroth gefärbt, wie durch die eines essigsauren Salzes (S. 708). Die Intensität der Farbe ist bei gleicher Concentration beim ameisensauren und beim essigsauren Eisenoxyd ganz gleich, und bedeutend schwächer als die des Schwefeleisencyanids (S. 124 und S. 684). — Durch freie Säuren wird die Farbe des ameisensauren Eisenoxyds zerstört. Durch Ammoniak wird der ganze Gehalt des Eisenoxyds vollständig aus der Auflösung gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt erst beim Erhitzen aus den ameisensauren Salzen unter Brausen Kohlenoxydgas, das angezündet mit blauer Flamme brennt. Die Säure bleibt dabei farblos. — Rauchende Schwefelsäure entwickelt schon in der Kälte aus ameisensauren Salzen Kohlenoxydgas mit Heftigkeit. Sie färbt sich auch beim Erhitzen nicht braun.

Die ameisensauren Salze, welche ein feuerbeständiges Alkali oder eine alkalische Erde zur Base haben, entwickeln beim Erhitzen beim Ausschluss der Luft Kohlenoxydgas, und werden

in Gemenge von kohlensauren Salzen und freier Kohle verwandelt. Die, welche ein leicht reducirbares Metalloxyd, wie Kupferoxyd, Bleioxyd u. s. w. enthalten, verwandeln sich in regulinische Metalle unter Entwickelung von Kohlensäuregas und von Kohlenoxydgas.

Die Ameisensäure hat also zwar auch in ihren Salzen viele Aehnlichkeit mit der Essigsäure, ist indessen leicht von ihr zu unterscheiden, und gehört überhaupt zu den organischen Säuren, die am leichtesten zu erkennen sind. Mit der Essigsäure hat sie die Flüchtigkeit und das Verhalten gegen Eisenoxydsalze gemein, unterscheidet sich aber von ihr durch das Verhalten gegen übermangansaures Kali, und durch das ihrer Salze gegen concentrirte Schwefelsäure, so wie auch durch die so leichte Reducirbarkeit ihrer Verbindungen mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd.

Zweite Abtheilung.

Anleitung

zu qualitativen Untersuchungen.

Wenn bei einer qualitativen chemischen Untersuchung alle Bestandtheile in einer Substanz bestimmt werden sollen, so kann man zwar häufig schon durch einige, ohne Ordnung angestellte Versuche schnell den einen oder den anderen Bestandtheil entdecken, allein es ist fast immer zweckmäfsiger, dabei einen systematischen Gang zu befolgen. Unterlässt man aus Bequemlichkeit die umständlichere Untersuchung, so kann man leicht grofse Missgriffe begehen und mehrere Stoffe in der zu untersuchenden Verbindung übersehen.

Vor der Beschreibung dieses methodischen Verfahrens bei der Aufsuchung der Bestandtheile von zusammengesetzten Verbindungen, ist es aber nöthig, von den Reagentien, die dazu erfordert werden, von der Art, dieselben anzuwenden, so wie von den nöthigen Apparaten, zu reden.

Von den Reagentien.

Die Zahl der Reagentien, welche bei qualitativen Untersuchungen (auf nassem Wege) von Verbindungen, die nur häufiger vorkommende Bestandtheile enthalten, angewandt werden, ist nicht grofs. Es sind hauptsächlich folgende:

Chlorwasserstoffsäure. Von allen Säuren, die bei chemischen Untersuchungen angewandt werden, ist diese die unentbehrlichste. Sie dient nicht allein zur Entdeckung von Silberoxyd (S. 171), Quecksilberoxydul (S. 177), und auch von Bleioxyd (S. 139), sondern vorzüglich zur Auflösung der meisten oxydirten Substanzen, welche in Wasser unlöslich sind. Auch bedient man sich vorzugsweise der Chlorwasserstoffsäure, wenn eine neutrale oder alkalische Auflösung sauer gemacht werden soll, und nur in einigen Fällen ist es besser, hierzu eine andere Säure anzuwenden. Aufserdem wird sie noch zur Auffindung der Kohlensäure angewandt; und sie ist ebenfalls anderen flüchtigen Säuren vorzuziehen, wenn man Spuren von freiem Ammoniak in Auflösungen erkennen will (S. 23). Man bedient sich ferner dieser Säure, um Superoxyde und einige Säuren, bei denen ein Theil des Sauerstoffs keine grofse Verwandtschaft zum Radical hat, zu entdecken, indem durch Behandlung mit derselben Chlor frei wird.

Die Chlorwasserstoffsäure löst nur die Metalle auf, welche mit Hülfe einer Säure das Wasser, unter Wasserstoffgasentwickelung, leicht zersetzen, wie Zink, Eisen u. s. w. Eben so löst die verdünnte Säure die Schwefelverbindungen dieser Metalle, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, auf (S. 442). Phosphormetalle sind in ihr unauflöslich (S. 493). Von den Oxyden werden fast alle von der Chlorwasserstoffsäure zu Chlormetallen aufgelöst, wenigstens wenn sie nicht vorher geglüht worden sind. Die Oxyde, welche Basen bilden, sind im Allgemeinen leichter darin auflöslich, als die, welche sich wie Säuren verhalten. Unter den Basen bildenden Oxyden sind besonders nur Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Bleioxyd nicht oder schwerlöslich, weil die entsprechenden Chlormetalle schwer- oder unlöslich sind. Man bedient sich der Chlorwasserstoffsäure ganz besonders, um die in Wasser unlöslichen Oxyde aufzulösen; nur in besonderen Fällen wird statt derselben eine andere Säure genommen. Nach dem Glühen sind die meisten Oxyde schwerlöslicher in Chlorwasserstoffsäure;

einige, wie Zinnoxyd, Titansäure, Chromoxyd u. s. w, sind darin unlöslich (S. 245, 280 und 346). Auch die im Wasser unlöslichen Salze, welche die Oxyde mit Säuren bilden, sind fast alle in Chlorwasserstoffsäure auflöslich; ausgenommen davon sind die Salze jener drei erwähnten Oxyde, ferner die Verbindungen der Schwefelsäure und der Selensäure mit Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde, und einige wenige andere. Oft, wenn in Salzen die Säuren in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich sind, werden dieselben durch Chlorwasserstoffsäure in der Art zersetzt, dass von ihr die Basen aufgelöst werden und die Säuren unaufgelöst zurückbleiben. Dies ist z. B. der Fall bei mehreren kieselsauren Salzen (S. 600). So wie für Oxyde, so ist auch für ihre im Wasser unlöslichen Salze die Chlorwasserstoffsäure das beste Auflösungsmittel; keine andere Säure kann ihr im Allgemeinen in dieser Hinsicht vorgezogen werden, und nur in besonderen Fällen bedient man sich bisweilen einer anderen.

Von Chlorwasserstoffsäure werden nicht gelöst: die Metalle die mit Hülfe einer Säure das Wasser nicht zersetzen können, viele Schwefelmetalle, von denen indessen viele, wenn sie der Einwirkung einer verdünnten Chlorwasserstoffsäure widerstehen, durch eine concentrirtere, besonders mit Hülfe von Wärme, zersetzt werden; so wie die meisten einfachen festen, nicht metallischen Substanzen, wie Schwefel, Selen, Phosphor, Kohle; ferner die oben erwähnten Oxyde der Basen, deren Chlormetalle unlöslich sind, und die Salze derselben, so wie einige andere so eben erwähnte Verbindungen, und viele in der Natur vorkommenden kieselsauren Salze.

Gewöhnlich wendet man die Chlorwasserstoffsäure im mäfsig verdünnten Zustande von einem specifischen Gewichte von 1,110 bis 1,120 an, und selbst diese kann in den meisten Fällen noch mit Wasser verdünnt werden. Nur in wenigen Fällen ist eine stärkere rauchende Säure erforderlich. Die Chlorwasserstoffsäure muss, wenn sie zu analytischen Untersuchungen angewandt werden soll, rein sein. Die gewöhnlichste Verunreinigung der Säure ist die durch Schwefelsäure. Man findet die Gegenwart derselben, wenn man die Chlorwasserstoffsäure, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden ist, mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, der bei sehr geringen Spuren von Schwefelsäure sich erst nach einiger Zeit zeigt. Ist die Chlorwasserstoffsäure gelb oder gelblich, so ist sie meistentheils

durch organische Substanzen, bisweilen auch durch Eisenchlorid verunreinigt. Letzteres findet man, wenn man die Säure mit Ammoniak übersättigt, wodurch, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit, Flocken von Eisenoxyd gefällt werden; man kann indessen die Gegenwart des Eisens noch sicherer entdecken, wenn man nach der Uebersättigung mit Ammoniak Schwefelammonium hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gebildet wird, von welchem kleine Mengen besser bemerkt werden können, als kleine Mengen von Eisenoxyd. Die Verunreinigung durch organische Stoffe zeigt sich bei Abwesenheit von Eisenoxyd durch die Färbung der Chlorwasserstoffsäure, und auch dadurch, dass einige Tropfen der Säure, auf einem Uhrglase verdampft, einen kohligen Rückstand hinterlassen. — Es ist wichtig, die Chlorwasserstoffsäure darauf zu prüfen, ob sie freies Chlor enthält. Denn wird eine Flüssigkeit mit freier chlorhaltiger Chlorwasserstoffsäure in Platingefäfsen abgedampft, so kann etwas Platin aufgelöst werden. Man entdeckt das freie Chlor in der Säure theils durch den Geruch, theils auch dadurch, dass einige Tropfen, auf Platinblech verdampft, einen Rückstand hinterlassen; ist die Menge des freien Chlors bedeutend, so kann die Chlorwasserstoffsäure Blattgold auflösen. Die kleinsten Spuren von freiem Chlor in der Chlorwasserstoffsäure kann man indessen dadurch finden, dass man zu derselben nach der Verdünnung mit Wasser etwas von einer Auflösung von Jodkalium und ein wenig Stärkemehlkleister hinzufügt; eine violette oder röthliche Färbung zeigt dann die Gegenwart des freien Chlors an (S. 581). Enthält die Chlorwasserstoffsäure schweflichte Säure, so entdeckt man dieselbe theils durch den Geruch, theils durch Zink (Seite 476) oder durch Zinnchlorür (S. 479). Bisweilen ist in der Säure Bromwasserstoffsäure, deren Gegenwart man vermittelst Chlorwasser und Aether findet (S. 570). Sie kann auch manchmal arsenichte Säure enthalten, wenn sie vermittelst einer arsenikhaltigen Schwefelsäure bereitet worden ist; Schwefelwasserstoffwasser erzeugt dann mit ihr einen gelben Niederschlag, aus dem auf die Weise, wie es S. 375 gezeigt worden ist, metallisches Arsenik dargestellt werden muss. Besser ist es, die Säure unmittelbar durch die Marsh'sche Methode zu prüfen (S. 392). Spuren von aufgelösten Metalloxyden, z. B. von Bleioxyd erhält man durch Schwefelwasserstoffwasser. Verunreinigungen durch feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. durch Chlornatrium, findet man durch Abdampfen kleiner Mengen der Säure in ei-

nem Uhrglase oder auf Platinblech. Manchmal, wiewohl äufserst selten, kann die Chlorwasserstoffsäure durch selenichte Säure verunreinigt sein; die Gegenwart derselben findet man durch ein schweflichtsaures Salz (Seite 425). Auch wird eine solche Säure bei längerem Stehen röthlich und lässt mit der Zeit Floken von rothem Selen fallen.

Salpetersäure. Diese Säure gebraucht man in einigen Fällen, um oxydirte Substanzen, die in Wasser unlöslich sind, aufzulösen, und zwar wenn die Anwendung von Chlorwasserstoffsäure aus andern Gründen vermieden werden muss. Obgleich aber die Salpetersäure mit fast allen Basen auflösliche Verbindungen bildet, so ist sie doch keineswegs als Auflösungsmittel oxydirter Substanzen der Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen. Denn diese löst dieselben nicht nur im Ganzen besser auf, als die Salpetersäure, und der Ueberschuss von letzterer ist schwieriger durchs Erhitzen von feuerbeständigen Substanzen zu verjagen, als der der Chlorwasserstoffsäure; sondern ganz vorzüglich unangenehm ist der Umstand, dass beim Verjagen des salpetersauren Ammoniaks (welches sich in grofser Menge bildet, wenn ein Oxyd in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung später mit Ammoniak übersättigt worden ist) leicht Explosionen entstehen können, wenn zugleich organische Substanzen dabei vorhanden waren. Bisweilen nimmt man auch Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure, um neutrale oder alkalische Auflösungen sauer zu machen, doch ist dies nur selten nöthig. Vorzüglich aber wird die Salpetersäure gebraucht, um Metalle und Metalllegirungen aufzulösen, weil die meisten Metalle sich nur in dieser Säure auflösen lassen. Ferner dient sie dazu, um Schwefelmetalle zu oxydiren (S. 441), und um in Auflösungen eine niedrigere Oxydationsstufe in eine höhere zu verwandeln, wie z. B. Eisenoxydul in Eisenoxyd. Gewöhnlich wird eine reine Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 angewandt; nur in einigen Fällen, besonders zur Oxydation der Schwefelmetalle, gebraucht man die salpetrichte Säure enthaltende rauchende Salpetersäure. — Statt der Salpetersäure bedient man sich häufig einer Mengung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure (Königswasser). In diesem Fall ist es natürlich nicht nöthig, Salpetersäure anzuwenden, die frei von Chlorwasserstoffsäure ist, doch muss sie frei von Schwefelsäure sein. Man wendet gewöhnlich als Königswasser eine Mengung von einem Theil Salpetersäure und zwei Theilen Chlorwasserstoffsäure an; in ei-

nigen Fällen aber muss die Menge der Chlorwasserstoffsäure gröfser sein.

Die Salpetersäure löst, besonders bei Anwendung von Wärme, fast alle Metalle unter Entwickelung von Stickstoffoxyd, bisweilen auch von Stickstoffoxydul und salpetrichter Säure auf; nur Gold, Platin und einige andere Metalle, die früher erwähnt sind, lösen sich darin nicht auf. Sie löst ferner fast alle Oxyde, mit Ausnahme von Zinnoxyd, antimonichter Säure, tellurichter Säure und einigen anderen, die vorher geglüht worden sind, so wie auch die salzartigen, im Wasser nicht löslichen Verbindungen der Oxyde. Einfache nicht metallische Stoffe werden durch Salpetersäure, leichter durch rauchende als durch verdünnte, oxydirt, wie Schwefel, Selen u. s. w. Auch die Verbindungen derselben mit Metallen werden durch Salpetersäure aufgelöst, doch fast immer das Metall früher als der mit demselben verbundene Stoff (S. 441).

Unauflöslich in Salpetersäure sind einige Metalle und Oxyde, deren so eben Erwähnung geschehen ist; ferner Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber, jod- und bromsaures Silberoxyd, die Verbindungen der Schwefelsäure und Selensäure mit Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Bleioxyd. Die kieselsauren Salze verhalten sich gegen Salpetersäure ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure.

Die Salpetersäure ist häufig durch Chlorwasserstoffsäure verunreinigt. Man findet die Gegenwart derselben, wenn man die Salpetersäure mit etwas Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, durch die entstehende Trübung von Chlorsilber. Die Gegenwart der Schwefelsäure in der Salpetersäure entdeckt man durch den sich bildenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, wenn man die Säure mit vielem Wasser verdünnt, und zu derselben eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde oder von Chlorbaryum setzt. Feuerbeständige Bestandtheile findet man in der Salpetersäure, wenn man eine kleine Menge derselben auf einem Uhrglase abdampft. Metallische Beimengungen erkennt man durch Schwefelwasserstoffwasser. In neueren Zeiten ist die Salpetersäure häufig jodhaltig befunden worden, wenn man sie aus dem sogenannten Chilisalpeter bereitet hatte, der bisweilen Jodnatrium enthalten kann. Ist die Salpetersäure frei von salpetrichter Säure, so ist das Jod als Jod-

säure in der Salpetersäure enthalten. Hat man zur verdünnten Säure Stärkemehlkleister hinzugesetzt, so wird eine blaue oder röthlichviolette Farbe hervorgebracht, wenn man sehr vorsichtig etwas von einer wässerigen Auflösung der schweflichten Säure hinzufügt (S. 585). Enthält aber die Salpetersäure salpetrichte Säure, und ist sie dadurch gelb oder röthlichgelb gefärbt, so wird durch die Länge der Zeit die Jodsäure durch die salpetrichte Säure reducirt, und eine solche Säure erscheint, nach der Verdünnung mit Wasser, nicht ganz farblos, sondern etwas bräunlich gefärbt, und hinzugefügter Stärkemehlkleister erzeugt schon ohne Zusatz von schweflichter Säure eine violette oder blaue Färbung.

Das Königswasser löst alle Substanzen, welche in Salpetersäure löslich sind, auf; von denen, die in letzterer Säure unlöslich sind, löst das Königswasser Gold, Platin und mehrere andere edle Metalle; ferner, besonders wenn die Chlorwasserstoffsäure darin vorwaltet, die Oxyde des Antimons, des Zinns u. s. w., so wie die Salze derselben. Die übrigen oxydirten Verbindungen, die in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure unlöslich sind, sind es auch in Königswasser.

Schwefelsäure. Die concentrirte Säure wird gebraucht, wenn man eine Substanz auf Borsäure (S. 613) und auf flüchtige Säuren untersuchen will; sie dient zur Entdeckung der Oxalsäure (S. 635), der Ameisensäure (S. 711) und mehrerer organischen Säuren, so wie auch zu der der Chlorsäure (S. 563) und der Bromsäure (S. 574) in den Salzen derselben, und zur Entdeckung des Chlors (S. 552), des Broms (S. 571), des Jods (S. 582) und des Fluors (S. 540) in den Verbindungen derselben mit Metallen. — Die mit ungefähr 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnte Säure dient zur Erkennung und Fällung der Baryterde (S. 25), der Strontianerde (S. 32), des Bleioxyds (S. 138), und oft auch zur Entdeckung der Kalkerde (S. 38). Statt der verdünnten Schwefelsäure bedient man sich in einigen Fällen mit Vortheil einer Auflösung von schwefelsaurem Kali und von schwefelsaurer Kalkerde, wie es S. 38 gezeigt worden ist.

Die concentrirte Schwefelsäure löst oder zersetzt bei Anwendung von Wärme fast alle Substanzen, die der Einwirkung anderer Säuren widerstehen. Indessen bedient man sich ihrer selten zur Auflösung von in Wasser unlöslichen Substanzen, wenn diese sich in Chlorwasserstoffsäure lösen, weil der Ueberschuss der Säure erst bei einer hohen Temperatur ver-

flüchtigt werden kann, und besonders auch, weil die Verjagung des schwefelsauren Ammoniaks mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

Unlöslich in Schwefelsäure sind Gold, Platin und einige Metalle; ferner manche oxydirte Verbindungen, welche auch in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind. Einige von diesen lösen sich indessen auch in heifser concentrirter Schwefelsäure, werden aber durch Verdünnung mit Wasser aus der Auflösung gefällt.

Zu analytischen Versuchen bedient man sich in den meisten Fällen der destillirten Schwefelsäure. Einige Tropfen derselben in einem kleinen Platintiegel verflüchtigt, müssen keinen Rückstand hinterlassen. — Die im Handel vorkommende Schwefelsäure enthält kleine Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd; vermischt man sie daher, nachdem man sie vorher durch Ammoniak übersättigt oder nur der Sättigung nahe gebracht hat, mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird dieses gebräunt (Seite 138). Bisweilen enthält sie schwefelsaures Kali, das nach dem Verdampfen der Schwefelsäure in einem Platintiegel zurückbleibt; in einigen Fällen auch Selensäure, wodurch sie die Eigenschaft erhalten kann, Gold, und wenn sie mit Chlorwasserstoffsäure gemengt wird, auch Platin anzugreifen. Den Selensäuregehalt in der Schwefelsäure findet man, wenn man sie mit etwas Wasser verdünnt, mit Chlorwasserstoffsäure kocht, und dann mit der Auflösung eines schweflichtsauren Salzes digerirt (S. 429). Eine selenhaltige concentrirte Schwefelsäure wird oft durch blofses Verdünnen mit Wasser röthlich und lässt dann röthliches Selen fallen. Sollte die Schwefelsäure arsenichte Säure enthalten, so entdeckt man dieselbe nach Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoffgas oder durch die Marsh'sche Methode (S. 370 u. 392). Enthält eine Schwefelsäure Salpetersäure oder eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs, so findet man diese, indem man zu der Schwefelsäure, ohne sie zu verdünnen, etwas von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul setzt (S. 659). — Die nicht durch Destillation gereinigte, im Handel vorkommende concentrirte Säure kann noch andere Verunreinigungen enthalten, von denen viele ungelöst zurückbleiben, wenn man die Säure mit Wasser verdünnt. Ist die concentrirte Schwefelsäure bräunlich gefärbt, so enthält sie organische Stoffe. Wenn die Menge derselben nicht bedeutend ist, so kann die Säure in fast allen Fällen ohne Nachtheil angewandt werden;

auch entfärbt sie sich dann, wenn sie in einer Porcellanschale oder besser in einer Platinschale erhitzt wird.

Ammoniak. Man gebraucht es besonders zur Sättigung saurer Flüssigkeiten, zu welchem Zweck es den Lösungen feuerbeständiger Alkalien vorzuziehen ist. Auch dient es dazu, um die Auflösungen der Salze der Alkalien, der Baryterde, Strontianerde und Kalkerde im Wasser von den Auflösungen der Salze der Talkerde, Thonerde und der anderen Erden zu unterscheiden, da jene durch Ammoniak nicht gefällt werden, während diese sich dadurch fällen lassen. Ferner bedient man sich des Ammoniaks zur Entdeckung des Kupferoxyds (S. 158), des Nickeloxyds (Seite 109), so wie zur Auflösung des Chlorsilbers (S. 171) und zur Unterscheidung desselben vom Quecksilberchlorür und vom Chlorblei, und endlich zur Fällung einer grofsen Menge von Oxyden. Das Ammoniak gehört, wie die Chlorwasserstoffsäure, zu den unentbehrlichsten Reagentien. Es wird gewöhnlich von dem specif. Gewicht 0,96 angewandt.

Das Ammoniak muss wasserhell und nicht bräunlich gefärbt sein, in welchem Fall es organische Substanzen enthält. Es muss nicht nur beim Abdampfen in einem Platinlöffel, oder in einem kleinen Platintiegel, keinen Rückstand hinterlassen, sondern auch nach der Sättigung mit reiner Chlorwasserstoffsäure und nach dem Abdampfen der gesättigten Flüssigkeit ein Salz geben, welches sich vollständig verflüchtigt und nach der Verflüchtigung keinen kohligen Rückstand zeigt. Häufig indessen giebt selbst das reinste Ammoniak, auf diese Weise behandelt, einen sehr geringen kohligen Rückstand; ist derselbe aber auch nur einigermafsen bedeutend, so ist ein solches Ammoniak zu analytischen Untersuchungen in den meisten Fällen nicht zu gebrauchen. — Das Ammoniak enthält oft Chlorammonium; übersättigt man ein solches mit reiner Salpetersäure, so entsteht dann in der Auflösung eine Fällung von Chlorsilber, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugefügt wird. Entsteht nach der Uebersättigung des Ammoniaks durch Salpetersäure, oder durch Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum und durch Zusetzung einer hinreichenden Menge von Wasser, ein weifser Niederschlag, so enthält das Ammoniak Schwefelsäure. Enthält das Ammoniak Kohlensäure, was häufig der Fall ist, wenn dasselbe nicht gut gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt gewesen war, so entsteht in ihm durch reines Kalkwasser, oder durch eine Auflösung von

Chlorcalcium und Chlorbaryum eine Trübung von kohlensaurer Kalkerde. Man muss das Ganze in einem verkorkten Glase längere Zeit stehen lassen, um beurtheilen zu können, ob sich eine kleine Menge von kohlensauren Erden absetzt. Besonders für manche quantitative Trennungen ist die Anwendung eines Ammoniaks, das frei von jeder Spur von Kohlensäure ist, von der gröfsten Wichtigkeit (Thl. II, S. 54). Das Ammoniak kann bisweilen Chlorcalcium enthalten; in diesem Fall hinterlässt es nach dem Abdampfen einen Rückstand, und wird durch eine Auflösung von Oxalsäure getrübt. Enthält das Ammoniak Spuren von Zinnoxyd aufgelöst, so ist es gewöhnlich etwas trübe; es bleiben diese Spuren beim Abdampfen einer gröfseren Menge des Ammoniaks zurück; man muss diesen Rückstand, mit Soda gemengt, auf Kohle durch die innere Flamme des Löthrohrs reduciren, um sich mit Sicherheit von der Gegenwart des Zinns zu überzeugen (S. 256). Das Ammoniak kann auch bisweilen Kupferoxyd enthalten, in welchem Fall es, wenn die Menge desselben nicht zu unbedeutend ist, eine bläuliche Farbe hat. Man überzeugt sich sicherer von der Gegenwart desselben, wenn man zum Ammoniak etwas Schwefelammonium setzt, wodurch Schwefelkupfer erzeugt wird, in welchem noch bei sehr geringen Mengen die Gegenwart des Kupfers durchs Löthrohr entdeckt werden kann.

Reines Kalihydrat im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des reinen Kali's gebraucht man, um das Ammoniak in seinen Verbindungen zu entdecken (S. 23). Auch bedient man sich desselben, um die Auflösungen der Thonerde (S. 51), des Zinkoxyds (S. 95), des Bleioxyds (S. 136) und einiger anderer Erden und Metalloxyde von den Auflösungen anderer Basen, die durch Kali gefällt, und durch einen Ueberschuss desselben nicht wieder aufgelöst werden, zu trennen und zu unterscheiden. Es löst ferner eine bedeutende Menge von Oxyden auf, besonders solche, welche gegen Basen sich wie Säuren verhalten. Das feste Kalihydrat wird ferner zur Absorption einiger Gasarten, wie z. B. des Kohlensäuregases, Chlorgases, Schwefelwasserstoffgases u. s. w., angewandt. Man wandte früher das Kalihydrat auch häufig an, um Oxyde, besonders solche, welche wie Säuren wirken, und welche nach dem Glühen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure geworden sind, durch Schmelzen mit demselben in Verbindungen zu verwandeln, die in Säuren löslich sind; in den meisten Fällen bedient man sich aber statt des Kalihydrats, zu

diesem Zweck jetzt mehr des kohlensauren Kali's oder Natrons.

Die Auflösung des Kalihydrats ist schwer im Zustande der gröfsten Reinheit zu erhalten. Sie muss farblos sein; ist sie gelblich gefärbt, so rührt dies von aufgelösten organischen Materien her, was übrigens für die meisten Untersuchungen ohne Nachtheil ist. Sie kann Chlorkalium, schwefelsaures und bisweilen auch salpetersaures Kali enthalten. Wird die Auflösung mit reiner Salpetersäure übersättigt, so bringt im ersten Fall eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Trübung von Chlorsilber hervor, im zweiten Fall entsteht, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, in der übersättigten Auflösung eine Trübung durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Selten wird man zwar ein Kali finden, welches ganz frei von jeder Spur von Chlorkalium ist; allein in den meisten Fällen ist eine Verunreinigung durch geringe Mengen von Chlorkalium von keinem Nachtheil, selbst bei quantitativen Untersuchungen. Die Gegenwart des salpetersauren Kali's findet man durch die Methoden, welche S. 658 erörtert worden sind. — Die wichtigste Verunreinigung des Kalihydrats ist die durch Kieselsäure und durch Thonerde. Um diese zu finden, übersättigt man die Auflösung des Kali's mit Chlorwasserstoffsäure, dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, lässt die trockene Masse, mit Chlorwasserstoffsäure angefeuchtet, einige Zeit hindurch stehen, und übergiefst sie dann mit Wasser. War Kieselsäure vorhanden, so bleibt diese ungelöst zurück; löst sich die trockene, mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtete Masse vollständig im Wasser auf, so ist das Kali rein von Kieselsäure. Setzt man darauf zu der sauren Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss, so wird hierdurch die Thonerde gefällt, wenn sie im Kali vorhanden war. Ein durch Kieselsäure verunreinigtes Kalihydrat ist namentlich bei quantitativen Analysen nicht anzuwenden, und kann von den nachtheiligsten Folgen sein. Wenn eine Auflösung von Kalihydrat sehr lange in einem Glase aufbewahrt worden ist, so kann sie aus demselben etwas Kieselsäure aufgenommen haben. Es verhalten sich aber die verschiedenen Glassorten verschieden gegen Kalilösung. — Die Auflösung des Kali's enthält gewöhnlich etwas kohlensaures Kali, dessen Gegenwart im Kali in den meisten Fällen nicht schadet, wenn es nicht in zu grofser Menge vorhanden ist, was sich durch ein zu starkes Brausen bei Uebersättigung mit einer Säure zeigt. Ent-

hält das feste Kalihydrat kohlensaures Kali, so löst es sich nicht vollständig in Alkohol auf. Sollte das Kali Spuren von Kalkerde enthalten, so zeigen sich diese durch eine geringe Fällung von oxalsaurer Kalkerde, wenn man zu der Kaliauflösung etwas Wasser und eine Auflösung von Oxalsäure setzt, und sie darauf etwas erhitzt.

Es ist nicht nöthig, ein festes Kalihydrat im reinsten Zustande anzuwenden, wenn man es zur Absorption von Gasarten benutzen will.

Kohlensaures Kali im aufgelösten Zustande, statt dessen auch in den meisten Fällen eine Auflösung von kohlensaurem Natron angewandt werden kann. Durch die Auflösung dieser kohlensauren Alkalien werden viele Metalloxyde und alle Erden aus den Auflösungen ihrer Salze gefällt, und dadurch zugleich von den Auflösungen der Alkalien unterschieden, da diese keine Veränderung dadurch erleiden. Im trockenen Zustande werden die beiden feuerbeständigen kohlensauren Alkalien zur Zersetzung der Verbindungen der Kieselsäure (S. 601), und überhaupt zur Zersetzung solcher Substanzen angewandt, die der Einwirkung der Säuren widerstehen. Auch dienen die kohlensauren feuerbeständigen Alkalien dazu, um Säuren von Erden und Metalloxyden, besonders wenn sie mit diesen im Wasser unlösliche Verbindungen bilden, auf die Weise zu trennen, dass man die Verbindung mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, welches die Säure in Verbindung mit Alkali und überschüssigem kohlensauren Alkali auflöst, und die Erde und das Metalloxyd ungelöst zurücklässt, wenn diese nicht in der Auflösung des kohlensauren Alkali's auflöslich sind.

Die kohlensauren feuerbeständigen Alkalien enthalten sehr oft schwefelsaures Alkali und Chlorkalium oder Chlornatrium; auch wohl salpetersaures Alkali. Man entdeckt die Gegenwart derselben auf die Weise, wie bei der Auflösung des reinen Kalihydrats. Das kohlensaure Kali enthält oft Kieselsäure, und bisweilen auch Spuren von Thonerde, welche Verunreinigungen man auf dieselbe Weise wie im Kalihydrat findet. Es ist sehr schwer, ein kohlensaures Kali zu bereiten, das vollkommen frei von jeder Spur von Kieselsäure ist. Da das kohlensaure Natron gewöhnlich ganz frei davon ist, so wendet man dasselbe aus diesem Grunde häufiger statt jenes an. Ist das kohlensaure

Kali durch Verpuffen von Weinstein und Salpeter erhalten worden, so enthält es in einigen Fällen Cyankalium, dessen Gegenwart nach der S. 671 angegebenen Methode gefunden werden kann. Sollte das kohlensaure Kali Phosphorsäure enthalten, so würde man diese Verunreinigung sehr gut nach Uebersättigung vermittelst Salpetersäure durch molybdänsaures Ammoniak entdecken können (S. 525). Bisweilen ist eine sehr kleine Menge von Eisenoxydul im kohlensauren Alkali. Man findet dies, wenn man die nicht zu verdünnte Auflösung mit Schwefelammonium versetzt und das Ganze, gegen den Zutritt der Luft geschützt, längere Zeit stehen lässt. Es färbt sich dann grünlich, und nach längerer Zeit setzt sich eine geringe Menge von schwarzem Schwefeleisen ab. — Im kohlensauren Natron finden sich bisweilen kleine Mengen von Schwefelnatrium und unterschweflichtsaurem Natron. Ersteres giebt sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen, wenn die Auflösung einer grofsen Menge des Salzes durch eine Säure übersättigt wird. Sicherer findet man aber das Schwefelnatrium, wenn man zu der Auflösung einige Tropfen einer salpetersauren Silberoxyd- oder essigsauren Bleioxydauflösung hinzufügt; die dann keinen rein weifsen, sondern einen mehr oder minder braunen oder schwärzlich gefällten Niederschlag fällen werden. Zeigt sich bei der Uebersättigung des kohlensauren Natrons durch eine Säure ein Geruch nach schweflichter Säure, so kann er von unterschweflichtsaurem oder auch von schweflichtsaurem Natron herrühren; bei Gegenwart von ersterem scheidet sich hierbei Schwefel ab; sehr kleine Mengen von letzterem Salze findet man, wenn man zu der Auflösung etwas salpetersaures Silberoxyd setzt, und darauf zur Auflösung des Niederschlags verdünnte Salpetersäure, durch die bräunliche Farbe der Auflösung, die von entstandenem Schwefelsilber herrührt (S. 466), das sich nach einiger Zeit als braunschwarzer Niederschlag senkt. Das kohlensaure Natron enthält bisweilen Natronhydrat. Man entdeckt die Gegenwart desselben durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung (S. 642), doch darf bei dieser Prüfung nicht zugleich auch Schwefelnatrium im Salze enthalten sein. — Beide kohlensauren Alkalien, besonders das kohlensaure Natron können sehr geringe Mengen von kohlensaurer Kalkerde aufgelöst enthalten, deren Gegenwart in der Auflösung wie bei der Auflösung des Kalihydrats durch Oxalsäure zu entdecken ist.

Kohlensaures Ammoniak im aufgelösten Zustande.

Die Auflösung kann in den meisten Fällen, wie die Auflösungen der feuerbeständigen kohlensauren Alkalien, angewandt werden. In mehreren Fällen jedoch, z. B. zur Scheidung der Erden von den Alkalien, zur Auflösung der Beryllerde und anderer Basen, wird das kohlensaure Ammoniak theils vorgezogen, theils auch allein angewandt.

Das kohlensaure Ammoniak enthält oft, wie das reine Ammoniak, Chlorammonium, schwefelsaures Ammoniak und organische Beimengungen; man findet diese Verunreinigungen wie beim reinen Ammoniak. Das kohlensaure Ammoniak muss sich, auf einem Platinlöffel erhitzt, vollständig verflüchtigen. Enthält es kohlensaures Bleioxyd, so bleibt hierbei Bleioxyd zurück; auch wenn es Kalkerdesalz enthält, so zeigt sich dieses nach der Verflüchtigung. Wird ein bleihaltiges Salz in Wasser aufgelöst, so bleibt kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurück.

Schwefelwasserstoff. Gewöhnlich wird er bei qualitativen Untersuchungen in seiner Auflösung in Wasser angewandt, manchmal indessen leitet man das Gas unmittelbar in die zu untersuchende Flüssigkeit. Der Schwefelwasserstoff ist als Reagens auf Metalloxyde höchst wichtig und untrüglich. Da einige Metalloxyde aus sauren, andere nur aus alkalischen Auflösungen, die Alkalien und Erden aber gar nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, so ist es zweckmäfsig, den systematischen Gang, den man bei qualitativen Untersuchungen zu nehmen hat, auf das Verhalten der verschiedenen Substanzen gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu gründen. Es ist deshalb in der ersten Abtheilung dieses Bandes sehr umständlich hiervon die Rede gewesen und noch S. 458 eine kurze Uebersicht hiervon gegeben worden.

Das Schwefelwasserstoffwasser, welches man bei qualitativen Untersuchungen anwendet, muss so gesättigt wie möglich sein; es muss ferner in gut verkorkten und nicht zu grofsen Flaschen aufbewahrt werden, weil es durch das häufige Oeffnen sehr leicht zersetzt und ganz unbrauchbar wird. Auf welche Weise es sich zersetzt, ist S. 435 angegeben worden. Da man sich dieses Reagens wohl immer selbst bereitet, so kann es nicht mit fremdartigen Beimengungen verunreinigt sein. Durch Unvorsichtigkeit indessen kann es, wenn es durch Zersetzung des Schwefeleisens vermittelst verdünnter Schwefelsäure bereitet worden ist, etwas schwefelsaures Eisenoxydul enthalten, das durch Spritzen mechanisch gemeinschaftlich mit dem Gase übergeführt

worden sein kann. Eine solche Verunreinigung kann indessen bisweilen, namentlich einen Anfänger bei analytischen Untersuchungen in grofse Verlegenheit setzen. Denn da es bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich schwarz färbt, und einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen fallen lässt, so kann man oft in Auflösungen Metalloxyde vermuthen, wenn sie auch ganz frei davon sind. Ist aber das Schwefelwasserstoffgas gewaschen worden, indem man es erst durch eine Mittelflasche, die Wasser enthält, hat streichen lassen, so ist es frei von Eisenoxydulsalz. In jedem Falle entdeckt man die Gegenwart desselben durch die schwärzliche Trübung bei einem Zusatze von Ammoniak.

In gewissen Versuchen gebraucht man ein Schwefelwasserstoffgas, das kein freies beigemengtes Wasserstoffgas enthalten darf, welches immer darin enthalten ist, wenn das zur Bereitung des Gases angewandte Schwefeleisen freies Eisen enthält. Man findet die Gegenwart desselben, wenn man ein geringes Volumen des Gases, das frei von atmosphärischer Luft sein muss, durch eine Auflösung von Kalihydrat absorbiren lässt. Wird es nicht vollständig davon aufgenommen, sondern bleibt ein Theil des Gases unabsorbirt, welcher angezündet mit bläulicher Flamme brennt, so enthält das Gas freies Wasserstoffgas. Zur Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers, des Schwefelammoniums und zur Fällung der meisten Metalloxyde kann ein solches Schwefelwasserstoffgas aber ohne Bedenken angewandt werden.

S c h w e f e l a m m o n i u m (Hydrothion-Ammoniak, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Ammonium-Sulphhydrat). Es ist eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelammonium, ein wahres Schwefelsalz. Nur der Kürze wegen ist dies Reagens im ganzen Werke Schwefelammonium genannt worden. Man bedient sich desselben, statt des Schwefelwasserstoffs, zur Fällung der Metalloxyde aus neutralen oder alkalischen Auflösungen. Auch dient es zur quantitativen Abscheidung der Thonerde (Thl. II. S. 46).

Das Ammoniak muss in diesem Reagens so vollständig wie möglich mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein. Man leitet das Gas nicht in eine concentrirte, sondern in eine mit dem doppelten oder dreifachen Volumen Wassers verdünnte Ammoniakflüssigkeit. Wird es in schlecht verkorkten Gläsern aufbewahrt, oder werden dieselben sehr oft geöffnet, so wird es gelb, und wird es zu lange dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich zum Theil in unterschweflichtsaures Am-

moniak, in welchem Falle es nicht mehr als Reagens zu gebrauchen ist. Giebt es, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, einen nicht sehr starken weifsen Niederschlag von Schwefel, so ist es noch immer als Reagens tauglich, wenn bei der Uebersättigung sich zugleich eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas zeigt. Ist bei der Bereitung ein zu rascher Strom von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und in das mit Wasser verdünnte Ammoniak geleitet worden, so setzen sich nach einiger Zeit schwarze Flocken von Schwefeleisen aus dem Schwefelammonium ab. Es geschieht dies niemals, wenn das Gas durch Wasser gewaschen worden ist, ehe es durch das Ammoniak absorbirt wurde. Wird das Reagens in Flaschen von Glas aufbewahrt, welches Bleioxyd enthält, so bildet sich in denselben mit der Zeit ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. — Wenn das Reagens sehr viel freies Ammoniak enthält, so kann man die Gegenwart desselben durch eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia entdecken, die dann einen Niederschlag von Magnesiahydrat fällt, wenn auch oft nicht sogleich, doch nach einiger Zeit (S. 47).

Chlorbaryum im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Chlorbaryums dient nicht nur zur Entdeckung der Schwefelsäure und der Auflösungen schwefelsaurer Salze (S. 485), sondern auch zur Fällung sehr vieler Säuren, welche mit der Baryterde im Wasser unlösliche Verbindungen geben. — In wenigen Fällen gebraucht man, statt der Auflösung des Chlorbaryums, Auflösungen von salpetersaurer und auch von essigsaurer Baryterde; letztere besonders bei Trennung der Alkalien von der Talkerde.

Das Chlorbaryum und die salpetersaure Baryterde erhält man seltener verunreinigt. Ist das Chlorbaryum gelblich, so kann es eine sehr kleine Menge von Eisenchlorid enthalten, dann ist es auch oft nicht frei von Chloraluminium. Wird es an der Luft feucht, so enthält es gewöhnlich Chlorcalcium. Wenn der Chlorcalciumgehalt im Chlorbaryum sehr gering ist, so wird es durchs Liegen an der Luft nicht merklich feucht. Diese Verunreinigung, welche nicht selten stattfindet, kann besonders bei quantitativen Untersuchungen zu Irrungen Veranlassung geben. Man entdeckt dieselbe, wenn man etwas von dem Chlorbaryum in sehr vielem Wasser auflöst, und die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure heifs fällt. Man scheidet darauf die gefällte schwefelsaure Baryterde durchs Filtriren ab, übersättigt

die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und setzt darauf Oxalsäure oder zweifach-oxalsaures Kali hinzu. Es bildet sich bei Gegenwart von Kalkerde eine Fällung von oxalsaurer Kalkerde. — Eine kleine Menge von Chlorstrontium entdeckt man im Chlorbaryum, wenn man dasselbe mit starkem Alkohol digerirt und die filtrirte alkoholische Lösung anzündet. Sie brennt dann besonders zuletzt mit röthlicher Flamme. — Beide Baryterdesalze müssen sich übrigens vollkommen klar in Wasser auflösen; die Auflösung muss nach einem Zusatze von kohlensäurefreiem Ammoniak klar bleiben, und mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt, muss nach dem Filtriren des Niederschlages und nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit kein feuerbeständiger Rückstand zurückbleiben. Ist dies der Fall, so können die Baryterdesalze mit alkalischen Salzen verunreinigt gewesen sein. — Essigsaure Baryterde löst sich bisweilen nicht vollständig klar im Wasser auf. Sie enthält bisweilen Chlorwasserstoffsäure, in welchem Falle sie als Reagens, namentlich bei der Scheidung der Alkalien von der Talkerde (Thl. II. S. 42) untauglich ist. Man findet die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure durch den Niederschlag von Chlorsilber, wenn man die essigsaure Baryterde in vielem Wasser auflöst, und zur Auflösung etwas Salpetersäure und salpetersaure Silberoxydauflösung hinzufügt. In neueren Zeiten ist sie kupferhaltig im Handel vorgekommen. Die Auflösung wird dann durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt.

Kohlensaure Baryterde. Sie dient zur Fällung schwach basischer Oxyde und zur Trennung derselben von stark basischen. Sie muss frei von alkalischen Salzen sein. Man prüft sie, indem man eine Quantität davon mit Wasser kocht, dasselbe abfiltrirt und zur Trockniss abdampft; es muss kein Rückstand bleiben. Am besten ist es, die kohlensaure Baryterde, namentlich die, welche man zu quantitativen Untersuchungen anwenden will, selbst zu bereiten, indem man eine Auflösung von Chlorbaryum durch kohlensaures Ammoniak, zu welchem man eine geringe Menge von Ammoniak hinzugefügt hat, fällt.

In Ermangelung der kohlensauren Baryterde kann man reine kohlensaure Kalkerde anwenden. Da jedoch die Abscheidung der Kalkerde schwieriger und nicht so schnell zu bewerkstelligen ist, als die der Baryterde, so zieht man die kohlensaure Baryterde der kohlensauren Kalkerde vor.

Baryterdehydrat wird theils im festen Zustand, theils als Barytwasser, letzteres besonders zur Fällung einiger Ba-

sen, namentlich der Magnesia, besonders bei quantitativen Analysen angewandt. Man bereitet sich dieses Reagens am besten selbst, indem man Schwefelbaryum und Kupferoxyd mit Wasser kocht und heifs filtrirt.

Salpetersaures Silberoxyd im aufgelösten Zustande. Es dient vorzüglich zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösungen der Chlormetalle (S. 550); man gebraucht es auch, um viele Säuren aufzufinden, die mit dem Silberoxyd im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen geben, wie Bromsäure (S. 573), Jodsäure (S. 578), Phosphorsäure (S. 521), Borsäure (S. 616), Arseniksäure (S. 381), arsenichte Säure (S. 368), Bromwasserstoffsäure, so wie die Auflösungen der Brommetalle (S. 568), Jodwasserstoffsäure und die Auflösungen der Jodmetalle (S. 578), der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanmetalle (S. 669) und einiger anderer Säuren. — In einigen, jedoch sehr selten vorkommenden Fällen wendet man, statt des salpetersauren Silberoxyds, das schwefelsaure und das essigsaure Silberoxyd an.

Die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds darf das Lackmuspapier nicht röthen; sie muss mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, keine bläuliche Farbe zeigen, in welchem Falle sie Kupferoxyd enthält, auch darf sie keinen weifsen Niederschlag fallen lassen, weil sie dann salpetersaures Bleioxyd enthalten könnte. Wird aus der Auflösung, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Silber als Chlorsilber gefällt, so darf die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Abdampfen in einem Porcellanschälchen keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen, was namentlich geschieht, wenn das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd mit salpetersaurem Alkali verfälscht ist. Diese Verunreinigung ist besonders bei quantitativen Untersuchungen oft gefährlich.

Chlorammonium im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Salmiaks wird angewandt, um die Auflösungen einiger Basen, wie Talkerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. s. w. durch Ammoniak, oder durch Auflösungen kohlensaurer, feuerbeständiger Alkalien unfällbar zu machen, und sie dadurch von anderen Basen zu trennen; man bedient sich ferner manchmal bei qualitativen Analysen der Auflösung des Salmiaks zur Fällung der Thonerde aus ihrer Auflösung in Kali (S. 51), so wie auch zur Fällung des Platins, des Iridiums u. s. w. Das Chlorammonium im festen Zustande wird ferner

sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Untersuchungen mit Vortheil angewandt, um gewisse metallische Säuren, deren Metalle mit Chlor leicht flüchtige Verbindungen bilden, zu verflüchtigen, wie z. B. die Oxyde des Zinns, des Antimons und des Arseniks.

In Ermangelung des Salmiaks kann man mit demselben Erfolge die zu untersuchende Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer machen und dann Ammoniak hinzufügen. — Das Chlorammonium ist bei qualitativen und quantitativen Untersuchungen aus dem Grunde den anderen ammoniakalischen Salzen vorzuziehen, weil es sich leicht, und ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigen lässt.

Das Chlorammonium enthält bisweilen schwefelsaures Ammoniak, welches in der Auflösung des Salzes durch eine Auflösung von Chlorbaryum entdeckt werden kann; in den meisten Fällen ist indessen eine Einmengung von schwefelsaurem Ammoniak bei qualitativen Untersuchungen nicht störend. Der Salmiak kann auch wohl Chlornatrium oder schwefelsaures Natron und schwefelsaure Talkerde enthalten. Diese Verunreinigungen, die bei Analysen oft von Nachtheil sein können, findet man, wenn man etwas von dem Salze auf einem Platinlöffel erhitzt, durch den Rückstand, welchen es hinterlässt. Zeigt sich bei der gänzlichen Verflüchtigung ein starker kohliger Rückstand, so war das Salz nicht frei von organischen Stoffen. Eine Verunreinigung durch Bromammonium findet man durch Chlorwasser und Aether (S. 570). Metallische Beimengungen, wie Chlorblei, Mangan- und Eisenchlorür, lassen sich durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser finden. Enthält der Salmiak letztere Beimengung, so setzt sich aus der Auflösung desselben nach längerer Zeit etwas Eisenoxyd ab.

Chlorammonium allein kann sehr gut in Platingefäfsen ohne Nachtheil für dieselben verdampft werden; eine Mengung aber von Chlorammonium und von salpetersaurem Ammoniak greift beim Verflüchtigen das Platin stark an, und hinterlässt oft einen rothbraunen Rückstand von Platinoxyd.

O x a l s ä u r e. Statt einer Auflösung derselben kann man in den meisten Fällen sich einer Auflösung des im Handel vorkommenden z w e i f a c h - o x a l s a u r e n K a l i ' s (Kleesalzes) bedienen; nur in wenigen Fällen braucht man die reine Säure. Es ist überflüssig, sich für qualitative chemische Untersuchungen oxalsaures Ammoniak vorräthig zu halten, da man sich die-

ses sehr leicht durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Ammoniak zur Auflösung der Oxalsäure bereiten kann. Die Auflösungen der oxalsauren Salze dienen vorzüglich zur Entdeckung der Kalkerde in ihren in Wasser löslichen Salzen (S. 39), aber auch zur Fällung mehrerer Metalloxyde.

Das im Handel vorkommende zweifach oxalsaure Kali kann, wie man angiebt, durch Weinstein verfälscht, oder durch fremdartige organische Stoffe verunreinigt sein. Man prüft es am leichtesten auf die Weise, dass man etwas davon mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure kocht, durch welche es, unter Gasentwickelung, zersetzt und aufgelöst wird (S. 635). Bleibt die Auflösung weifs, so ist das Salz rein; wird dieselbe braun oder schwarz, und entwickelt sie nach längerem Kochen einen deutlichen Geruch nach schweflichter Säure, so enthält es Weinstein oder andere organische Stoffe (S. 694). Eine Verfälschung durch zweifach-schwefelsaures Kali findet man in dem Salze, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von Chlorbaryum und etwas freie Chlorwasserstoffsäure setzt, und dadurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht. Wenn man das zweifach-oxalsaure Kali durch Hitze zersetzt, so muss es, wenn auch keinen rein weifsen, doch einen nur graulichen und nicht schwarzen Rückstand von kohlensaurem Kali hinterlassen.

Die Oxalsäure kann durch Schwefelsäure auf organische Stoffe eben so wie das zweifach-oxalsaure Kali geprüft werden. Einen Gehalt von Schwefelsäure findet man, wenn man zu der verdünnten Auflösung der Oxalsäure eine Auflösung von Chlorbaryum setzt, durch die sich ausscheidende Fällung von schwefelsaurer Baryterde, die bei sehr geringen Spuren von Schwefelsäure sich erst nach einiger Zeit bildet. Die Oxalsäure muss auf einem Platinlöffel oder in einem Platintiegel sich durchs Erhitzen vollständig, theils zersetzt, theils unzersetzt, verflüchtigen, dabei vor der gänzlichen Verflüchtigung nicht schwarz werden und keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. Es ist besonders für quantitative Untersuchungen von grofser Wichtigkeit, eine Oxalsäure anzuwenden, die frei von Spuren feuerbeständiger Basen, namentlich frei von Alkali ist. Für gewisse, sehr genaue Untersuchungen ist es oft gut, die Oxalsäure zu diesem Zwecke durch Sublimation zu reinigen, was freilich mit Verlust verknüpft ist. — Eine Oxalsäure, welche an der Luft feucht wird, ist nicht rein.

Phosphorsaures Natron, im aufgelösten Zustande, dient besonders zur Erkennung der Talkerde (S. 46) und zur Unterscheidung derselben in sauren Auflösungen von den Alkalien, so wie zur Fällung der Erden und vieler Metalloxyde.

Das phosphorsaure Natron enthält sehr häufig schwefelsaures Natron. Man findet die Gegenwart desselben, wenn man zu der verdünnten Auflösung des Salzes Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, und darauf eine Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, durch die entstehende Fällung von schwefelsaurer Baryterde. Eine Verunreinigung von Chlornatrium zeigt sich, wenn man zu der Auflösung des Salzes Salpetersäure und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, durch den entstehenden Niederschlag von Chlorsilber. Enthält das phosphorsaure Natron kohlensaures Natron, so entwickelt es unter Brausen Kohlensäuregas, wenn es mit etwas Wasser befeuchtet und dann mit einer Säure übergossen wird. Diese Verunreinigungen sind indessen, namentlich wenn das Reagens zur Erkennung und Fällung der Magnesia angewandt wird, ohne Nachtheil.

Wird die Auflösung des phosphorsauren Natrons durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron getrübt, vorzüglich beim Erhitzen, so enthält dasselbe Salze, welche eine Erde zur Base haben. Bisweilen kann das phosphorsaure Natron Arseniksäure oder arsenichte Säure enthalten, in welchem Falle die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung des Salzes mit Schwefelwasserstoffwasser Schwefelarsenik giebt, das auf Arsenik untersucht werden muss. Das reine phosphorsaure Natron bläut in seiner Lösung das Lackmuspapier und schmilzt beim Glühen zu einer klaren Glasperle, welche beim Erkalten emailartig wird.

Wenn das phosphorsaure Natron bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, so verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Natron, dessen Auflösung sich gegen Reagentien ganz anders verhält, als das gewöhnliche phosphorsaure Natron. Man thut daher gut, das phosphorsaure Natron mit Silberoxydauflösung zu prüfen, um durch die Erzeugung eines gelben Niederschlages sich zu überzeugen, dass das Salz nicht geglüht worden war, in welchem Falle die Lösung desselben eine weifse Fällung durch eine Silberoxydauflösung hervorbringt (S. 516).

Platinchlorid in seiner concentrirten wässerigen Auflösung. Diese Auflösung dient nur zur Auffindung des Kali's (S. 5) und des Ammoniaks (S. 22).

Man bereitet sich dieses Reagens gewöhnlich selbst, doch

muss man bei der Bereitung Vorsicht und Sorgfalt anwenden. Man löst Platinschwamm, Platinblech, oder im Laboratorium beschädigte kleine Platintiegel und andere Geräthschaften aus Platin in Königswasser auf, die Auflösung dampft man in einer Porcellanschale erst über freiem Feuer, wenn aber die Auflösung etwas concentrirt wird, im Wasserbade ab. Zu der sehr concentrirten Auflösung setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, und fährt mit dem Abdampfen im Wasserbade so lange fort, bis kein Geruch von Chlorwasserstoff oder von Chlor mehr zu bemerken ist. Lässt man dann das Ganze erkalten, so erstarrt das Platinchlorid zu einer krystallinischen Masse von beinahe schwarzbrauner Farbe, die aber mit wenig Wasser eine hellgelblichrothe Auflösung bildet. Bleibt dabei ein gelbliches Salz ungelöst, so war in der Auflösung des Platinchlorids etwas Chlorkalium oder Chlorammonium enthalten. Ersteres entsteht oft, wenn die Auflösung des metallischen Platins in Königswasser in Glasgefäfsen geschah, die Kali enthalten, und von Säuren angegriffen werden. Es ist daher zweckmäfsiger, das Platin in Königswasser in gröfseren Porcellanschalen aufzulösen, aus denen kein Kali ausgezogen wird, wenigstens nicht, wenn das Porcellan von guter Beschaffenheit, wie z. B. das Berliner, ist.

Das Abdampfen der Platinchloridlösung im Wasserbade ist nothwendig; damit bei stärkerem Erhitzen kein Platinchlorür sich erzeuge, das mit Chlorkalium und mit Chlorammonium leicht auflösliche Doppelsalze bildet. Enthält eine Platinchloridauflösung Chlorür, so ist sie dunkel gefärbt, auch wenn sie verdünnt worden ist. — Die Auflösung des Chlorids geschieht in wenigem Wasser. Obgleich in vielen Fällen es vortheilhaft ist, eine Auflösung von Platinchlorid in Weingeist anzuwenden, so ist es doch besser, eine concentrirte wässerige Auflösung aufzubewahren, da eine spirituöse Auflösung sich mit der Zeit zersetzt. Man kann aber bei den Versuchen zur Auflösung oder Verdünnung der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung Weingeist statt Wasser anwenden, besonders wenn die Verbindung in Weingeist auflöslich ist.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Sie dient zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und Kalkerde (S. 26, 33 und 38), und ist zu diesem Zweck unentbehrlich und schwer durch ein anderes Reagens zu ersetzen. Bisweilen kann sie zur Erkennung des Kali's angewendet werden (S. 5).

Um dieses Reagens, welches man sich gewöhnlich selbst

bereiten muss, darzustellen, leitet man Fluorkieselgas in Wasser. Damit aber durch die sich ausscheidende Kieselsäure die Mündung der Röhre sich nicht verstopfe, senkt man dieselbe in Quecksilber, so dass dieses einige Linien über derselben steht, und giefst dann vorsichtig Wasser über das Quecksilber. Man trennt die sich ausscheidende Kieselsäure durch ein Filtrum, und benutzt die abfiltrirte Flüssigkeit als Reagens.

Das Reagens wird in gläsernen Gefäfsen aufbewahrt, die es scheinbar nicht angreift. Hat man es aber in denselben sehr lange stehen lassen, so ist daraus Kalkerde, Alkali und etwas Eisen aufgelöst worden (Seite 606) Es ist dies ohne Nachtheil, wenn man das Reagens nur zu qualitativen Untersuchungen, namentlich zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und der Kalkerde anwenden will, aber zu quantitativen Analysen ist es nicht mehr zu gebrauchen.

C y a n k a l i u m. Man wendet als Reagens gewöhnlich ein Cyankalium an, das etwas cyansaures Kali enthält, und das durch Schmelzen des trockenen Kaliumeisencyanürs mit kohlensaurem Kali bereitet worden ist. Wenn man die Auflösung desselben bei qualitativen Untersuchungen benutzen will, so löst man nur wenig davon frisch in kaltem Wasser auf. Die Auflösung zersetzt sich mit der Zeit, besonders aber durchs Erhitzen (S. 672). — Das feste Cyankalium wird besonders zu Reductionen angewandt, und namentlich um Arsenik aus seinen Verbindungen (S. 375 und 388) metallisch abzuscheiden und zu verflüchtigen.

Das Cyankalium kann Schwefelcyankalium enthalten, wenn das Kaliumeisencyanür, aus dem es bereitet worden ist, schwefelsaures Kali enthielt. Es ist dann als Reagens nicht zu gebrauchen.

K a l i u m e i s e n c y a n ü r (Blutlaugensalz, Ferrocyankalium) im aufgelösten Zustande. Die Auflösung kann zur Entdeckung vieler Metalloxyde, besonders des Eisenoxyds (S. 124) und des Kupferoxyds (S. 160) dienen, doch muss man aus Gründen, die oben, S. 676, angeführt worden sind, vorsichtig im Gebrauche derselben sein.

Das im Handel vorkommende Kaliumeisencyanür enthält bisweilen schwefelsaures Kali, dessen Gegenwart in der sehr verdünnten Auflösung des Salzes vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes durch den entstehenden Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entdeckt wird. Die Krystalle des Salzes müssen von citronengelber Farbe und in Alkohol unauflöslich sein.

Kaliumeisencyanid (rothes Cyaneisenkalium, Ferridcyankalium) im aufgelösten Zustande. Die Auflösung des Kaliumeisencyanids dient besonders zur Auffindung von Eisenoxydul, wenn zugleich auch Eisenoxyd in einer Auflösung enthalten ist (S. 118). Sie kann auch zur Entdeckung vieler Metalloxyde dienen, doch muss man im Gebrauche derselben, aus den oben angeführten Gründen (S. 676), vorsichtig sein.

Molybdänsaures Ammoniak. Es ist dies ein vortreffliches Reagens zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Phosphorsäure bei qualitativen Untersuchungen (S. 525). Die Bereitung dieses Salzes geschieht am besten auf die Weise, dass man das in der Natur vorkommende Schwefelmolybdän auf einem Eisenblech über Kohlenfeuer bei nicht zu starker Hitze röstet. Die erkaltete Masse wird mit Ammoniak übergossen, welches gewöhnlich neben entstandener Molybdänsäure auch Molybdänoxyd auflöst. Die Auflösung hat daher eine blaue Farbe. Man concentrirt sie durch Abdampfen, wodurch sie gewöhnlich ihre blaue Farbe verliert und farblos wird, wenn nicht zugleich Kupferoxyd aufgelöst worden war. Während des Abdampfens wird von Zeit zu Zeit Ammoniak hinzugefügt. Man lässt das zweifach-molybdänsaure Ammoniak krystallisiren und bewahrt das farblose Salz auf. Will man es als Auflösung benutzen, so muss das Salz in Ammoniak aufgelöst werden.

Die geröstete und mit Ammoniak ausgezogene Masse kann noch mehreremal von Neuem geröstet und mit Ammoniak behandelt werden. Wendet man beim Rösten eine zu hohe Temperatur an, so verflüchtigt sich Molybdänsäure.

Man kann dies Reagens auch aus molybdänsaurem Bleioxyd darstellen, welches jetzt leichter als Schwefelmolybdän im Handel zu erhalten ist. Man schmelzt dasselbe zu diesem Zweck im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Schwefel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, und aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Auflösung vermittelst Uebersättigung mit einer verdünnten Säure Schwefelmolybdän gefällt, das durchs Rösten in Molybdänsäure verwandelt wird, die man in Ammoniak auflöst. Man braucht auch nur das fein gepulverte molybdänsaure Bleioxyd mit einer Auflösung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium oder selbst mit Schwefelammonium zu digeriren, um es vollständig zu zersetzen.

Chlorcalcium im aufgelösten Zustande. Die Auflösung

wird nur selten, z. B. zur Fällung der Phosphorsäure, der arsenichten Säure, der Arseniksäure und mehrerer organischen Säuren gebraucht; in den meisten Fällen kann sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum recht gut ersetzt werden.

Die Auflösung des Chlorcalciums muss neutral und nicht alkalisch reagiren, mit kohlensäurefreiem Ammoniak versetzt keinen Niederschlag geben; ist dies der Fall, so enthält das Salz Spuren von phosphorsaurer Kalkerde, oder von anderen Verunreinigungen ähnlicher Art. Kalihydrat darf aus dem Salze kein Ammoniak entwickeln. Giebt die mit Ammoniak versetzte Auflösung eine schwärzliche Trübung durch Schwefelammonium, so enthält sie etwas Eisenchlorid, oder andere metallische Verunreinigungen.

Essigsaures Bleioxyd, im aufgelösten Zustande, wird ebenfalls in einigen Fällen zur Entdeckung der Phosphorsäure und anderer Säuren, so wie auch zur Auffindung der kleinsten Mengen von Schwefelwasserstoff angewandt. In wenigen Fällen gebraucht man, statt des essigsauren, das salpetersaure Bleioxyd.

Das im Handel vorkommende essigsaure Bleioxyd kann bisweilen essigsaure Kalkerde enthalten. Setzt man zu der Auflösung des Salzes so lange Schwefelwasserstoffwasser, bis alles Bleioxyd als Schwefelblei gefällt worden ist, so giebt sich die Gegenwart der Kalkerde in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von Oxalsäure oder von zweifach-oxalsaurem Kali versetzt worden ist, durch einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde zu erkennen. Wird die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit, nach der Sättigung mit Ammoniak, mit Schwefelammonium versetzt, so zeigt sich, wenn das Salz durch ein Eisensalz verunreinigt war, die Gegenwart desselben durch eine entstehende Trübung von grünlichem oder schwarzem Schwefeleisen. Wird die Auflösung des Salzes nach Uebersättigung vermittelst Ammoniak bläulich, so enthält es Kupferoxyd.

Selten wird, statt des neutralen, das basisch-essigsaure Bleioxyd angewandt. Die Auflösung desselben muss Lackmuspapier bläuen, und mit einer Auflösung von arabischem Gummi einen dicken Niederschlag geben.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Dies dient im frisch aufgelösten Zustande zur Erkennung des Goldes (S. 237), so wie der Salpetersäure und der salpetrichten Säure (S. 658 und 652.

— Enthält die Auflösung etwas Eisenoxyd, wie dies immer der Fall ist, wenn sie nicht vollkommen gegen den Zutritt der Luft geschützt aufbewahrt worden war, so benutzt man sie zur Auffindung der Cyanwasserstoffsäure (S. 671). Besser noch ist es, zu diesem Zwecke zur Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls etwas von einer Auflösung von Eisenchlorid oder von einem Eisenoxydsalze zu setzen.

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig durch schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaure Talkerde und durch andere schwefelsaure Salze verunreinigt, deren Gegenwart indessen in den meisten Fällen bei qualitativen analytischen Untersuchungen von keinem wesentlichen Nachtheil sein kann. Diese Verunreinigungen kommen in dem schwefelsauren Eisenoxydul nicht vor, wenn man dasselbe durch Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure selbst bereitet, oder bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure als Nebenproduct erhalten hat.

Eisenchlorid. Dies Reagens wird bei qualitativen Untersuchungen nur selten angewandt. Es dient zur Entdeckung einiger organischer Säuren, namentlich der Bernstein- und Benzoësäure (S. 704 und 706), so wie auch der Essigsäure (S. 708), der Ameisensäure (S. 711) und der Schwefelcyanwasserstoffsäure (S. 684), ferner gemeinschaftlich mit einer Eisenoxydulauflösung zur Auffindung der Cyanwasserstoffsäure (S. 671). — Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wird angewandt, wenn Schwefelwasserstoff in einer Flüssigkeit zerstört werden soll, um einen Chlorgehalt in derselben bestimmen zu können. Es findet dies besonders bei quantitativen Analysen statt.

Zinnchlorür. Die frisch bereitete Auflösung des käuflichen Zinnchlorürs, zu welcher man so viel Chlorwasserstoffsäure hinzufügen muss, dass sie klar wird, dient zur Entdeckung des Goldoxyds und Goldchlorids (S. 237), so wie zur Reduction mancher leicht reducirbarer Metalloxyde, namentlich der Oxyde des Quecksilbers.

Das im Handel vorkommende Zinnchlorür enthält oft Zinnoxyd, das Salz löst sich dann in der Kälte nicht leicht vollständig in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung muss filtrirt werden. Ein kleiner Gehalt von Zinnoxyd ist für qualitative analytische Untersuchungen nicht nachtheilig. — Behandelt man Zinnchlorür mit wenigem Wasser und mit einem

grofsen Ueberschusse von Schwefelammonium, so muss es sich vollständig darin auflösen (S. 242). Bleibt ein schwarzes Schwefelmetall ungelöst, so kann dies aus Schwefeleisen, Schwefelblei u. s. w. bestehen.

Die Auflösung des Zinnchlorürs wird, wie die des schwefelsauren Eisenoxyduls, leicht durch Oxydation unbrauchbar. Beide müssen daher kurz vor dem Gebrauche bereitet werden.

Alkohol wird zur vollständigen Fällung der schwefelsauren Kalkerde (S. 41), zur Entdeckung der Borsäure (S. 613) und zu mehreren anderen Zwecken angewandt. — Man muss darauf sehen, dass der Alkohol rein von fremden Bestandtheilen sei; nach dem Abdampfen muss er keinen Rückstand hinterlassen.

Destillirtes Wasser, das wichtigste aller Auflösungsmittel. Weil es fast bei jeder Untersuchung gebraucht wird, so muss man darauf sehen, dass es von der gröfsten Reinheit sei. Eine Quantität von einigen Grammen in einem reinen Platintiegel abgedampft, muss keinen Rückstand hinterlassen. Es muss das Lackmuspapier nicht röthen, und durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung nicht getrübt werden. Bisweilen enthält es Spuren von schwefelsaurer Kalkerde aufgelöst, in welchem Falle es sowohl durch eine Auflösung von Chlorbaryum, als auch durch eine Auflösung von Oxalsäure, mit einem Zusatze von Ammoniak, nach einiger Zeit getrübt wird.

Reagenspapier, namentlich Lackmuspapier, Curcumapier, auch Fernambuckpapier, zu bekannten Zwecken. Die beiden letzteren dienen zur Entdeckung der Alkalien, und das Fernambuckpapier auch zur Unterscheidung der Fluorwasserstoffsäure (S. 537). — Papier, das mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd getränkt ist, wird angewandt, um die kleinsten Spuren von Schwefelwasserstoffgas zu entdecken.

Die angeführten Reagentien sind zu den meisten chemischen qualitativen Untersuchungen hinreichend. Man wendet indessen noch andere an, doch dienen diese vorzüglich dazu, um den einen oder den anderen Bestandtheil, der bei der Analyse ausgeschieden worden ist, näher zu prüfen, oder zu Untersuchungen seltener Substanzen. Die wesentlichsten von diesen sind folgende:

Chlor, als Chlorwasser, dient zur Entdeckung des Broms in Auflösungen von Brommetallen und von Bromwasserstoffsäure (S. 570), auch zur Entdeckung des Jods (S. 580) und zum Oxydiren mehrerer Substanzen. Das Chlorwasser wird durch Schüt-

teln von Chlorgas und Wasser bereitet und in kleinen Flaschen aufbewahrt. Es muss Lackmuspapier bleichen, und Indigoauflösung entfärben. Ist letzteres erst bei bedeutenden Quantitäten von hinzugesetztem Chlorwasser der Fall, so enthält die Auflösung nicht hinreichend Chlor, oder sie hat sich allmälig zersetzt. Das Chlorwasser muss in kleinen Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln und gegen den Einfluss des Lichts geschützt, aufbewahrt werden.

In manchen Fällen kann man, statt des Chlorwassers, Chlorkalk anwenden. — Um bei qualitativen Untersuchungen eine grofse Menge von organischen Substanzen durch Chlor zu zerstören, bedient man sich der Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali (S. 275 und 391). Auch zur Oxydation von Metallen, namentlich von Schwefelmetallen, wendet man diese oft besser als Königswasser an.

Fluorwasserstoffsäure. Nur in seltenen Fällen, namentlich um die Reinheit der Kieselsäure zu prüfen (S. 592), bedient man sich bei qualitativen Untersuchungen dieser Säure. Zu gewissen quantitativen Untersuchungen aber ist sie unentbehrlich. Jeder Chemiker muss sich dieselbe selbst bereiten, und zwar durch Destillation des Flussspaths mit concentrirter Schwefelsäure. Man wählt dazu einen möglichst kieselfreien Flussspath, der in der Kälte mit Schwefelsäure übergossen nicht braust, und kein rauchendes saures Gas entwickelt. Geschieht dies, so enthält der Flussspath viel Kieselsäure, und das in der Kälte entweichende Gas ist Fluorkieselgas. Zur Destillation wendet man eine Retorte an, deren unterer Theil aus dickem Blei besteht, auf welche man einen Helm von Platin setzt. Der untere Theil kann ungefähr 8 Loth Wasser fassen. Man übergiefst in demselben einen Theil des fein gepulverten Flussspaths mit zwei bis drei Theilen concentrirter Schwefelsäure, rührt das Ganze gut mit einem Platinspatel um, und lässt es einen oder einige Tage unter öfterem Umrühren offen an der Luft stehen. Auf diese Weise entweicht die verunreinigende Kieselsäure als Fluorkieselgas, und der Flussspath bildet mit der Schwefelsäure eine dicke schleimige Auflösung. Nun erst setzt man den Platinhelm auf, verschmiert die Fugen mit Gyps und bringt in den Hals des Helms eine Vorlage von Platin, deren Hals gut auf dem des Helms passen kann, wenn in der Vorlage eine sehr kleine Oeffnung zum Entweichen der atmosphärischen Luft angebracht ist. In die Vorlage bringt man Wasser, umgiebt sie mit Eis oder Schnee, oder

wenigstens mit kaltem Wasser, und beginnt langsam die Destillation, indem man die Retorte durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe erhitzt. Die Erhitzung muss nie so stark werden, dass Dämpfe durch die Oeffnung der Vorlage entweichen. Die Erwärmung kann man einen oder bei gröfseren Mengen selbst einige Tage hindurch oder so lange fortdauern lassen, als nach Entfernung der Vorlage bei der geringen Erhitzung noch Dämpfe aus dem Halse des Helms entweichen. Wenn die wässerige Auflösung der Fluorwasserstoffsäure sehr concentrirt ist, so ist sie rauchend, und in diesem Zustande eignet sie sich zu den meisten Versuchen. Man bewahrt sie in der Platinvorlage auf, nachdem man dieselbe mit einem Wachspfropfen verschlossen hat. — Nach Beendigung der Destillation bringt man sogleich den Gypsbrei aus der Retorte fort, was bei dem angewandten Uebermaafs der Schwefelsäure recht gut von statten geht.

Die Fluorwasserstoffsäure ist rein, wenn sie, in einem Platintiegel erhitzt, sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen verflüchtigt und, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, keine Fällung von Kieselsäure giebt (S. 667).

Man muss bei Versuchen mit Fluorwasserstoffsäure, besonders mit rauchender, vorsichtig sein. Sie ist offenbar ein Gift, und man muss sich hüten, die Dämpfe derselben einzuathmen. Wenn eine kleine, selbst kaum sichtbare Wunde an den Fingern mit der concentrirten Säure benetzt wird, so können bei manchen Individuen dadurch Eiterbeulen entstehen, die fieberhafte Anfälle zur Folge haben können. Hat man unvorsichtiger Weise eine Wunde mit der Säure berührt, so ist es gut, sie sogleich mit einer Auflösung von Kalihydrat oder mit Ammoniak zu waschen.

Essigsäure wird bisweilen zur Auflösung von oxydirten Substanzen benutzt, wenn Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht angewendet werden können.

Man bedient sich einer Säure von mäfsiger Stärke, von einem specifischen Gewichte von ungefähr 1,04. Sie muss frei von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und von metallischen Verunreinigungen sein.

Weinsteinsäure. Die concentrirte Auflösung der Weinsteinsäure dient zur Entdeckung von Kali (S. 5) und zur Unterscheidung desselben vom Natron (S. 12), Lithion (S. 17) und selbst vom Ammoniak (S. 22). Besonders aber wird die Weinsteinsäure angewandt, um manche Oxyde in ihren Auflösungen unfällbar durch Alkalien zu machen, und um in einer solchen

Auflösung die Oxyde, welche durch Schwefelammonium in Schwefelmetall verwandelt werden, von denen zu trennen, welche sich durch dieses Reagens nicht niederschlagen lassen. Die Auflösung muss nicht in zu grofser Menge vorräthig gehalten werden, da sie leicht schimmelt.

Die Weinsteinsäure muss sich vollständig in Alkohol auflösen. Enthält die Weinsteinsäure ein Kalkerdesalz, so ist sie gewöhnlich darin nicht vollständig auflöslich, und sie hinterlässt auch, wenn etwas davon auf einem Platinblech verkohlt, und die Kohle mit Hülfe der Löthrohrflamme verbrannt worden ist, einen Rückstand. Die Auflösung der Säure, mit der Auflösung eines Baryterdesalzes versetzt, giebt bei Verunreinigung mit Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Durch Schwefelwasserstoffwasser und nach Sättigung vermittelst Ammoniaks durch Schwefelammonium entdeckt man metallische Verunreinigungen.

Bernsteinsaures Ammoniak. Man gebraucht bisweilen die neutrale Auflösung desselben zur Unterscheidung der Baryterde von der Strontianerde und von der Kalkerde in Ermangelung der Kieselfluorwasserstoffsäure (S. 28, 34 und 39); doch ist dieses Unterscheidungsmittel nicht ganz zuverlässig; vorzüglich aber wird das bernsteinsaure Ammoniak bei qualitativen Analysen zur Abscheidung kleiner Mengen Manganoxyduls und anderer Oxyde vom Eisenoxyd angewandt. Statt des bernsteinsauren Ammoniaks kann man, wenn die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit schon Salze feuerbeständiger Alkalien enthält, das bernsteinsaure Natron anwenden.

Das bernsteinsaure Ammoniak kann nur als Auflösung vorräthig gehalten werden, denn das Salz, welches aus einer neutralen Auflösung krystallisirt, ist ein saures Salz. Man darf indessen nicht eine zu grofse Menge der neutralen Auflösung vorräthig halten, da dieselbe nach einiger Zeit zu schimmeln anfängt. Das bernsteinsaure Natron hingegen ist im krystallisirten Zustande ein neutrales Salz.

Da man sich beide Salze selbst bereitet, so können sie nicht verunreinigt sein, wenn man eine reine Bernsteinsäure angewandt hat. Eine solche löst sich vollständig in Alkohol und verfliegt, auf Platinblech erhitzt, vollständig, während eine mit Weinsteinsäure verfälschte einen starken kohligen Rückstand hinterlässt. Auf dieselbe Weise kann man auch sehen, ob die Säure mit feuerbeständigen Bestandtheilen, wie z. B. mit zweifach-schwe-

felsaurem oder mit zweifach-oxalsaurem Kali, verunreinigt ist. Mit Kali behandelt, darf die Säure keinen Ammoniakgeruch entwickeln, weil sie sonst mit einem Ammoniaksalz, z. B. mit Chlorammonium, verfälscht sein kann. — Die Bernsteinsäure muss möglichst frei von empyreumatischem Oele sein und eine weifse Farbe haben. Ihre Auflösung, zu der von einem Eisenoxydsalze gesetzt, darf die Fällung des Eisenoxyds nicht hindern, wenn man einen Ueberschuss von Ammoniak hinzufügt. Ist dies der Fall, so enthält sie Weinsteinsäure oder andere nicht flüchtige Verunreinigungen organischen Ursprungs.

Zur Abscheidung des Eisenoxyds bediente man sich sonst bisweilen der benzoësauren Alkalien, deren Gebrauch indessen lange nicht so zweckmäfsig ist, wie der der bernsteinsauren.

Schwefelsaure Talkerde. Die Auflösung derselben, mit so viel Chlorammoniumauflösung versetzt, dass Ammoniak darin keine Fällung von Talkerdehydrat erzeugt, dient, nach Zusatz von Ammoniak, zur Auffindung der Phosphorsäure und Arseniksäure.

Chromsaures Kali. Es wird im aufgelösten Zustande zur Fällung einiger Metalloxyde gebraucht.

Das im Handel vorkommende chromsaure Kali kann mit schwefelsaurem Kali verunreinigt sein. Man entdeckt die Gegenwart desselben, wenn man zu der Auflösung des Salzes Weinsteinsäure oder Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure setzt, und sie dann erhitzt, wodurch die Chromsäure des Salzes in Chromoxyd verwandelt wird, welches in den Säuren aufgelöst bleibt (S. 359). Es entsteht dann in der Auflösung, bei Gegenwart von Schwefelsäure, durch die Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. — Enthält das chromsaure Kali salpetersaures Kali, so verpufft es auf glühenden Kohlen.

Man kann das neutrale gelbe chromsaure Kali bei Untersuchungen anwenden; doch erhält man dasselbe gewöhnlich aus Fabriken nicht so rein, wie das zweifach-chromsaure Kali, weshalb dieses häufiger angewandt wird.

Jodkalium. Die Auflösung desselben wird ebenfalls als Reagens für solche Metalloxyde angewandt, in deren Auflösungen sie eine charakteristisch gefärbte Fällung bewirkt. Es ist indessen schon oben (S. 578) angeführt worden, dass das Jodkalium nicht in allen Fällen ein zuverlässiges Fällungsmittel ist.

Das Jodkalium kann mit Chlorkalium oder mit Chlornatrium verfälscht sein. Man findet die Gegenwart von Chlormetallen im Jodkalium auf die Weise, wie es S. 579 angegeben ist. Enthält es jodsaures Kali, so entdeckt man die Gegenwart desselben nach der S. 582 angeführten Methode. Ist das Jodkalium mit kohlensaurem Alkali verunreinigt, so wird aus demselben durch Säuren Kohlensäuregas entwickelt; auch löst es sich dann nicht vollständig in Spiritus auf, und wird an der Luft stark feucht.

Zweifach-kohlensaures Kali, oder statt dessen zweifach-kohlensaures Natron. Die Auflösungen dieser Salze dienen vorzüglich zur Unterscheidung der Talkerde von der Thonerde (S. 45 und 52), so wie von der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, vom Manganoxydul u. s. w.

Enthält das zweifach-kohlensaure Kali einfach-kohlensaures Kali, so wird es an der Luft feucht. Ist das Salz rein, so wird durch die Auflösung desselben in einer Auflösung von schwefelsaurer Talkerde in der Kälte keine Fällung hervorgebracht.

Schwefelsaures Kali. Man gebraucht die Auflösung desselben statt der verdünnten Schwefelsäure, um die Kalkerde von der Baryterde zu unterscheiden (S. 38), zu welchem Zweck indessen schwefelsaure Kalkerde zweckmäfsiger ist. Sie dient ferner zur Fällung und Erkennung der Thorerde (S. 41), der Zirconerde (S. 64), der Yttererde (S. 67) und des Ceroxyduls (S. 71).

Das im Handel vorkommende schwefelsaure Kali enthält bisweilen fremdartige Beimengungen. Enthält es schwefelsaures Zinkoxyd, so wird aus der Auflösung desselben durch Schwefelammonium ein weifser Niederschlag von Schwefelzink gefällt, welches einen Stich ins Schwarze oder Bräunliche hat, wenn das Salz zugleich Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kupferoxyd enthielt. Einen Gehalt von schwefelsaurer Talkerde in dem Salze findet man, wenn man zu der Auflösung eine Auflösung von Kalihydrat setzt, durch den sich bildenden Niederschlag von Talkerde. Enthält das Salz schwefelsaure Kalkerde, so bringt eine Auflösung von zweifach-oxalsaurem Kali, besonders bei einem kleinen Zusatz von Ammoniak, in der Auflösung des Salzes eine Trübung von oxalsaurer Kalkerde hervor. Enthält es salpetersaures Kali, so findet man dies durch Schwefelsäure und Eisenvitriol (S. 658). Ist das Salz mit zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt, so röthet die Auflösung dessel-

ben stark das Lackmuspapier. Am häufigsten aber findet man im schwefelsauren Kali eine Verunreinigung durch schwefelsaures Natron. Letzteres Salz krystallisirt im wasserfreien Zustande mit dem schwefelsauren Kali zusammen, ohne dessen Krystallform zu ändern. Man entdeckt diese Verunreinigung, indem man das Salz auf Platindraht der Löthrohrflamme aussetzt, welche dadurch gelb gefärbt wird (S. 13). Da aber das Salz sehr stark decrepitirt, so muss es in einem kleinen Calcedonmörser zum feinsten Pulver gerieben, und dann mit etwas destillirtem Wasser (nicht mit Speichel) befeuchtet in das Oehr des Platindrahts gebracht werden, worauf man es durch die Löthrohrflamme zum Schmelzen bringt.

Schwefelsaure Kalkerde. Die Auflösung derselben eignet sich zur Erkennung der Oxalsäure (S. 634) und der Traubensäure (S. 696), so wie zur Unterscheidung der Kalkerde von der Baryt- und Strontianerde (S. 38).

Die Auflösung der schwefelsauren Kalkerde bereitet man sich, indem man das reine Salz im gepulverten Zustande in einer Flasche mit destillirtem Wasser übergiefst, damit umschüttelt und den Ueberschuss des Salzes sich senken lässt. Beim Gebrauch giefst man von der klaren Auflösung ab, und ersetzt das Abgegossene durch reines Wasser, um immer eine gesättigte Auflösung vorräthig zu haben.

Kalkwasser. Dies kann zur Fällung der arsenichten Säure (S. 367), der Kohlensäure (S. 639), oft auch zur Fällung der Auflösungen phosphorsaurer Salze, und besonders zur Unterscheidung der nicht flüchtigen organischen Säuren angewandt werden. Es muss stark das Lackmuspapier bläuen, und nicht seinen Kalkerdegehalt durch schlechte Aufbewahrung verloren haben.

Goldchlorid. Die neutrale Auflösung desselben dient zur Erkennung des Eisenoxyduls (S. 118), des Zinnoxyduls und des Zinnchlorürs (S. 237 und 243), der antimonichten Säure (S. 263), der arsenichten Säure (S. 369), der schweflichten Säure (S. 478), der unterphosphorichten Säure (S. 498), der phosphorichten Säure (S. 502) und anderer unvollkommener Säuren, welche aus derselben metallisches Gold abscheiden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Dies Reagens wird aufgelöst im neutralen und basischen Zustande angewandt. Um die neutrale Auflösung zu erhalten, werden die Krystalle

des neutralen Salzes mit Wasser übergossen, das eine höchst geringe Menge von reiner Salpetersäure enthält. In dieser Auflösung erzeugt sich mit der Zeit etwas Quecksilberoxyd. Die basische Auflösung bereitet man leicht, indem man verdünnte Salpetersäure mit einem Ueberschuss von Quecksilber digerirt, und sie mit dem ungelösten Quecksilber aufbewahrt. Es setzen sich dann aus der Auflösung Krystalle des basischen Salzes ab. Die verbrauchte Auflösung wird durch Wasser ersetzt, das man mit einer geringen Menge von Salpetersäure ansäuert, die durch gelinde Wärme etwas von dem Salze und von dem metallischen Quecksilber auflöst, von welchem letzteren aber immer ein Theil ungelöst bleiben muss. Beide Auflösungen geben mit einer grofsen Menge (fast mit allen) Säuren sehr schwerlösliche oder unlösliche Salze, und sind deshalb wichtige Reagentien. Die basische Auflösung wird besonders auch zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Ammoniak angewandt (S 21). — Enthält die neutrale Auflösung neben dem Quecksilberoxydul auch Quecksilberoxyd, was übrigens nur selten von Nachtheil sein kann, so wird aus derselben nicht alles Quecksilber als Quecksilberchlorür durch einen Ueberschuss einer Auflösung von Chlornatrium gefällt, und in der abfiltrirten Flüssigkeit ist Quecksilberoxyd zu entdecken. Ist das Salz neutral, so wird, wenn es trocken mit einem Ueberschuss von Chlornatrium zusammengerieben und dann mit Wasser gemischt wird, ein weifses Pulver von Quecksilberchlorür erhalten; ist es hingegen basisch, so erhält man dadurch ein grünliches Pulver, eine Mengung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul. In beiden Fällen enthält die abfiltrirte Flüssigkeit kein Quecksilber aufgelöst.

Quecksilbercyanid. Dies kann zur Entdeckung des Palladiums (S. 205) angewandt werden. Die Auflösung darf nicht basisch reagiren.

Quecksilberchlorid. Die Auflösung desselben kann vorzüglich zur Erkennung der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure, oder der Salze derselben dienen, wenn diese mit Phosphorsäure oder phosphorsauren Salzen gemengt vorkommen (S. 498 und 502); sie kann ferner zur Auffindung von solchen Stoffen benutzt werden, die das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür oder zu Quecksilber reduciren. Sehr charakteristisch verhält sich die Auflösung des Quecksilberchlorids gegen Phosphorwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas.

Das Quecksilberchlorid muss sich durchs Erhitzen vollstän-

dig, und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen, und in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich auflöslich sein.

Schwefelsaures Kupferoxyd. Die Auflösung desselben kann bisweilen zur Entdeckung der arsenichten Säure benutzt werden (S. 369). Man kann hierzu den im Handel vorkommenden Kupfervitriol anwenden, welcher oft mit kleinen Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul und von schwefelsaurem Zinkoxyd verunreinigt ist.

Schweflichte Säure. Die Auflösung derselben in Wasser, oder auch in Alkohol, der mehr davon aufnimmt als Wasser, dient besonders, um die selenichte, so wie auch die tellurichte Säure aus ihren Auflösungen, oder den Auflösungen ihrer Salze zu fällen (S. 425 und 416). Aber auch zur Reduction mehrerer Metalloxyde und zur Verwandlung höherer Oxydationsstufen in niedrigere wird sie angewandt, wie z. B. zur Umwandlung der Arseniksäure in arsenichte Säure (S. 384). Besser ist es jedoch, statt der schweflichten Säure, die Auflösung eines schweflichtsauren Alkali's, entweder des schweflichtsauren Ammoniaks oder des schweflichtsauren Natrons, anzuwenden; letzteres muss jedoch erst kurz vor dem Versuche aufgelöst oder im festen Zustande gebraucht werden.

In den Auflösungen der schweflichten Säure und der schweflichtsauren Alkalien hat sich gewöhnlich, wenn sie nicht vollkommen gegen den Zutritt der Luft geschützt sind, mehr oder weniger Schwefelsäure gebildet, weshalb diese Auflösungen mit Chlorbaryumauflösung einen weifsen Niederschlag hervorbringen, der bei der schweflichten Säure vollkommen unauflöslich, bei den schweflichtsauren Alkalien nur zum Theil auflöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. In den meisten Fällen ist die Gegenwart der Schwefelsäure in der schweflichten Säure nicht nachtheilig. — Es ist am zweckmäfsigsten, sich die schweflichte Säure durch Erhitzen von grob gepulverter Holzkohle mit concentrirter Schwefelsäure zu bereiten. Das Gas leitet man in Wasser, Alkohol, Ammoniak, oder in eine Auflösung von kohlensaurem Alkali.

Phosphorichte Säure, oder die Verbindung der phosphorichten und der Phosphorsäure, welche durchs Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, ist in vielen Fällen ein vortreffliches Reductionsmittel. Wenn bei diesen Reductionen die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure nicht nachtheilig ist, so kann man sich einer Auflösung des flüssigen Chlorphos-

phors bedienen, welche phosphorichte Säure und Chlorwasserstoffsäure enthält.

Basisch-kieselsaures Kali (Kieselfeuchtigkeit, Liquor silicum). Die Auflösung desselben wird zur Entdeckung der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde (S. 528) angewandt, wozu freilich jetzt besser eine Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak benutzt werden kann.

Kaliumschwefelcyanid im aufgelösten Zustande zur Entdeckung der kleinsten Spuren von Eisenoxyd (S. 124).

Salpetersaures Kali im festen Zustande zur Entdeckung der Kohle und kohlehaltiger Körper, so wie zur Oxydirung vieler Metalle und anderer Substanzen. Sollen schwefelhaltige Körper durch Salpeter oxydirt werden, so muss derselbe ganz frei von schwefelsaurem Kali sein.

Zink im metallischen Zustande, zur Fällung mehrerer Metalle aus ihren Auflösungen. Man wendet dasselbe entweder in kleinen gegossenen Stangen, oder als Blech an. Das käufliche Zink ist unrein, enthält kleine Mengen von Eisen, Cadmium, Blei und anderen Metallen, deren Gegenwart indessen bei den meisten qualitativen Untersuchungen nicht sehr nachtheilig ist. Besser ist es indessen, wenn man destillirtes Zink anwenden kann, das jetzt auch im Handel zu haben ist.

Eisen im metallischen Zustande, zur Fällung sehr kleiner Mengen von Kupfer aus Auflösungen (S. 161). Man kann sich dazu des blanken Eisenblechs bedienen, oder auch einer kleinen Messerklinge, oder eines anderen geschmeidigen reinen Eisens.

Kupfer. Dies wird im metallischen Zustande theils als Blech zur Erkennung des Quecksilberoxyduls (S. 177) und des Quecksilberoxyds, theils als Kupferfeile zur Entdeckung der Salpetersäure (S. 663) angewandt.

Gold. Das Blattgold dient zur Entdeckung der Salpetersäure, der salpetrichten Säure, so wie auch zu der des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure, zu welchen Zwecken es übrigens auch entbehrt werden kann. Mit Zinn dient es bisweilen zur Auffindung kleiner Mengen von Quecksilber.

Mangansuperoxyd, oder in vielen Fällen statt desselben rothes oder braunes Bleioxyd, wird zur Entdeckung der Chlorwasserstoffsäure und der meisten Chlormetalle (S. 548 und 553) gebraucht.

Indigo. Die mit vielem Wasser verdünnte Auflösung des

Indigo in concentrirter rauchender Schwefelsäure dient zur Entdeckung der Salpetersäure (S. 664).

Stärkemehl; man gebraucht es zur Entdeckung des Jods (S. 576) und der Jodmetalle (S. 580).

Aether wird besonders, gemeinschaftlich mit Chlorwasser, zur Entdeckung des Broms angewandt (S. 570). Er dient auch noch besonders als Auflösungs- oder Fällungsmittel.

Galläpfelaufguss kann in manchen Fällen dazu dienen, kleine Mengen von Eisenoxyd in Auflösungen zu entdecken (S. 124). Auch zur Erkennung einiger anderer Metalloxyde, besonders aber zur Auffindung der Titansäure (S. 283), der Tantalsäure (S. 294), der Pelopsäure (S. 303), der Niobsäure (S. 311), der Wolframsäure (S. 532), der Molybdänsäure (S. 330), der vanadinichten Säure (S. 337), der Vanadinsäure (S. 341) und anderer Oxyde, kann der Galläpfelaufguss benutzt werden. Man erhält dies Reagens, wenn grob gepulverte Galläpfel mit Weingeist, der mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt ist, in der Kälte digerirt werden.

Zu den unentbehrlichsten Reagentien gehören noch die, welche bei Löthrohrversuchen gebraucht werden; denn auch bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege kann man das Löthrohr, wie schon oben erwähnt wurde, oft gar nicht entbehren. Ueber die Reagentien bei Löthrohrversuchen ist in den Werken von Berzelius: Ueber die Anwendung des Löthrohrs, und von Plattner: Die Probirkunst mit dem Löthrohr, umständlich gehandelt worden, weshalb hier auf dieselben verwiesen wird.

Es kann hier nur kurz bemerkt werden, dass zu den meisten Löthrohrversuchen hauptsächlich nur drei Reagentien im trockenen Zustande nöthig sind Diese sind:

Kohlensaures Natron (Soda) im entwässerten Zustande. Es ist nothwendig, dass dasselbe sehr rein, besonders von schwefelsaurem Natron sei. Man prüft es, wie es S. 726 angegeben worden ist, oder auch unmittelbar durch das Löthrohr auf die S. 487 angegebene Weise. Man kann sich das einfach-kohlensaure Natron am besten durch schwaches Glühen aus dem zweifach-kohlensauren bereiten, oder auch das zweifach-kohlensaure unmittelbar anwenden. Dieses ist freilich nicht immer, doch in den meisten Fällen, rein von schwefelsaurem Natron. Ein kleiner Gehalt von Chlornatrium ist in den meisten Fällen nicht nach-

theilig. — Man wendet die Soda zur Reduction der Metalloxyde an, sowohl wenn dieselben für sich der Einwirkung des Löthrohrs unterworfen werden, als auch besonders, wenn aus den Salzen derselben und aus den Chlor-, Brom-, Jod- und selbst den Schwefelverbindungen die Metalle regulinisch dargestellt werden sollen. Eine zweite Anwendung der Soda ist, Oxyde mit ihr zusammen zu glühen, um zu sehen, ob sie mit derselben zusammenschmelzen oder nicht, wodurch sich die verschiedenen Oxyde von einander unterscheiden.

Phosphorsaures Natronammoniak (Phosphorsalz). Dasselbe enthält gewöhnlich eine kleine Einmengung von Chlornatrium, es mag aus phosphorsaurem Natron und Salmiak, oder auch aus dem Urin bereitet worden sein. In den meisten Fällen schadet derselbe bei Löthrohrversuchen nicht; wenn jedoch das Phosphorsalz zur Auffindung von Chlor-, Brom- und Jodmetallen mit Kupferoxyd angewandt werden soll (S. 554, 572 und 583), so muss dasselbe ganz rein von Chlornatrium sein. Man entdeckt die Gegenwart desselben, wenn man zu der Auflösung Salpetersäure und salpetersaure Silberoxydauflösung setzt, durch das entstehende Chlorsilber. — Das Phosphorsalz muss ferner rein von überschüssigem phosphorsauren Natron sein. Man erkennt dies, wenn man es auf Kohle mit der Löthrohrflamme schmelzt, an der nach dem Erkalten nicht klaren Perle, die beim reinen Phosphorsalz vollkommen durchsichtig und farblos ist.

Das Phosphorsalz wirkt bei erhöhter Temperatur wie eine Säure, löst durchs Schmelzen fast alle Substanzen auf, und lässt nur einige wenige von denen, die saure Eigenschaften haben, ungelöst zurück. Es verliert beim Erhitzen das Ammoniak und das Wasser, und wirkt dann durch seinen Gehalt an freier Phosphorsäure.

Borax. Der käufliche Borax ist in den meisten Fällen rein und kann zu Löthrohruntersuchungen angewendet werden. Er enthält, wenn er aus dem Tinkal bereitet worden ist, eine kleine Menge von einer organischen Materie, weshalb er nach dem Schmelzen eine Perle von graulicher oder schwärzlicher Farbe giebt, welche indessen durch ferneres Schmelzen farblos wird. Der anzuwendende Borax muss in seiner Auflösung, wenn dieselbe mit Salpetersäure versetzt worden ist, nach Verdünnung mit Wasser, weder durch salpetersaure Silberoxyd-, noch durch Chlorbaryumauflösung getrübt werden. — Der Borax

löst beim Schmelzen wohl alle Substanzen auf, wenigstens die oxydirten, sowohl wenn dieselben basisch sind, als auch wenn sie wie Säuren wirken. Es beruht diese Eigenschaft darauf, dass der Borax mit basischen Oxyden basische Doppelsalze und mit sauren Oxyden saure Doppelsalze bildet.

Aufser diesen Hauptreagentien bedient man sich noch in einigen besonderen Fällen, und nur zur Auffindung gewisser Substanzen, einiger anderer. Diese sind:

Eine Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxyd. Man verwahrt diese in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, welcher sich innerhalb der Flasche zu einem langen zugespitzten Glasstabe verlängert, um mit demselben einen Tropfen der Auflösung aus der Flasche zu nehmen und denselben zu Löthrohruntersuchungen anzuwenden. Man gebraucht dieses Reagens vorzüglich nur zur Auffindung der Talkerde (S. 48) und der Thonerde (S. 54), so wie auch, doch nicht mit so sicherem Erfolge, zur Entdeckung des Zinkoxyds (S. 99), auch des Zinnoxyds (S. 256), der Titansäure (S. 287) und einiger anderer Oxyde.

Die salpetersaure Kobaltauflösung muss durch Auflösung von reinem Kobaltoxyd in reiner Salpetersäure bereitet worden sein. Freie Säure ist bei den Versuchen nicht hinderlich. Es ist auch in den meisten Fällen gleichgültig, ob die Auflösung Arseniksäure oder arsenichte Säure enthält. Besonders rein muss aber die Auflösung von feuerbeständigen Alkalien sein, und wenn man ein Kobaltoxyd anwendet, das durch Kalihydrat aus seiner Auflösung gefällt worden ist, so muss man dieses mit Sorgfalt ausgewaschen haben. Die Auflösung muss ferner frei von Eisenoxyd, Nickeloxyd und anderen Oxyden sein.

Statt der salpetersauren Kobaltauflösung kann auch oxalsaures Kobaltoxyd als trockenes Pulver angewandt werden. Man mengt die zu untersuchende Substanz mit etwas Wasser und oxalsaurem Kobaltoxyd. Indessen muss in diesem Fall die Substanz anhaltender mit der Löthrohrflamme geglüht werden, als bei Anwendung von salpetersaurer Kobaltauflösung.

Kupferoxyd, am besten durch Glühen des salpetersauren Kupferoxyds bereitet, wird nur zur Entdeckung des Chlors (S. 554), des Broms (S. 572) und des Jods (S. 583) angewandt. Zu diesem Zweck muss daher das Oxyd ganz frei von Chlor sein, und das Kupfer muss zur Bereitung des salpetersauren Salzes in reiner Salpetersäure aufgelöst worden sein.

Flussspath, im gepulverten Zustande, dient zur Ent-

deckung der schwefelsauren Kalkerde (S. 42). Umgekehrt dient daher auch diese zur Entdeckung des Flussspaths.

Zinn wird zur Desoxydation höherer Oxydationsstufen zu niedrigeren oder zu Metall angewandt. Man bedient sich am besten der Zinnspähne, wie man sie sich durch Abschneiden von einer Zinnstange, vermittelst eines Messers, verschaffen kann, oder auch des Stanniols.

Eisen, als Klaviersaitendraht von Nro. 7 oder 8, zur Entdeckung der Phosphorsäure (S. 533).

Zweifach-schwefelsaures Kali zur Entdeckung der Borsäure in borsauren Salzen (S. 619), des Broms (S. 572) und des Jods (S. 583).

Kieselsäure, am besten im fein zertheilten Zustande, wie sie bei der Analyse von kieselsäurehaltigen Mineralien erhalten wird, dient zur Entdeckung von Schwefelsäure (S. 487) und schwefelhaltiger Substanzen überhaupt.

Von den Apparaten.

Bei den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen sind nur sehr wenige und sehr einfache Apparate nothwendig, welche überall leicht angeschafft werden können.

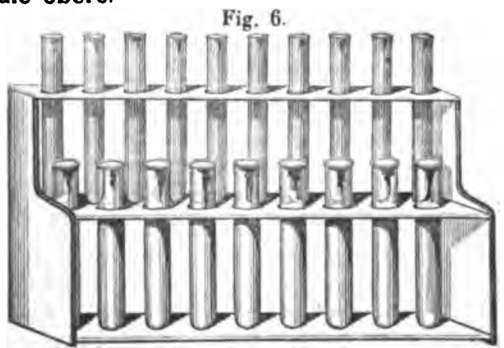
Das Unentbehrlichste bei den Untersuchungen auf nassem Wege sind kleine Gläser, in welchen die zu untersuchenden Stoffe aufgelöst, und die Auflösungen mit den verschiedenen Reagentien geprüft werden können. Man wählt hierzu bisweilen Gläser von der Form kleiner, nicht weiter Weingläser mit spitz zugehendem Boden. Diese können zwar gut stehen, und sind auch sehr gut zu gebrauchen, wenn die Auflösungen in der Kälte durch Reagentien zu behandeln sind; es ist indessen nicht möglich, in ihnen eine Flüssigkeit durch die Flamme einer Spirituslampe zu erwärmen, was fast bei allen qualitativen chemischen Untersuchungen nothwendig werden kann. Zweckmäfsiger ist es daher, zu diesen Analysen cylindrische Gläser zu wählen, die an einem Ende zugeschmolzen, und zugleich etwas aufgeblasen sind, so dass der Boden halb kugelförmig wird. Der Rand des offenen Endes des Glases ist etwas umgebogen, damit die Flüssigkeit aus einem solchen Glase sich gut ausgiefsen lässt. Man verfertigt diese Gläser, welche man jetzt allgemein Reagensgläser

nennt, von verschiedener Gröfse, da man sie auch zum Aufbewahren von dargestellten Präparaten anwendet. Zu den meisten qualitativen Untersuchungen ist die schicklichste Länge eines solchen Reagensglases 5 Zoll, die Weite desselben 8 Linien.

In diesen Reagensgläsern können die Auflösungen und die entstandenen Niederschläge sehr gut erhitzt und auch gekocht werden; damit aber, wenn unlösliche Substanzen darin mit Flüssigkeiten gekocht werden, kein zu starkes Aufstofsen stattfinde, ist es nöthig, dass der Boden derselben gleichförmig ausgeblasen und nicht von zu dickem Glase sei; sonst findet in diesen Gläsern beim Kochen von Flüssigkeiten, aus denen sich unlösliche Niederschläge abgesetzt haben, leicht ein so starkes Aufstofsen statt, dass, wie bei Explosionen, ein grofser Theil der kochenden Flüssigkeit und des Niederschlages mit grofser Gewalt herausgeschleudert wird, wodurch man sich bisweilen sehr verletzen kann. Solche Reagensgläser können nur zu Versuchen angewandt werden, bei welchen die Flüssigkeiten nicht erwärmt zu werden brauchen. Immer indessen muss man beim Kochen die Mündung eines Reagensglases nach einer Richtung halten, in welcher die herausgeschleuderte Flüssigkeit keinen Schaden verursachen kann.

Man gebraucht bei qualitativen Untersuchungen ungefähr 20 solche Probiergläser, die in einem einfachen Gestell in zwei Reihen aufgestellt werden, wie in beistehendem Holzschnitte. Man stellt in die untere Reihe etwas längere und weitere Gläser als in die obere.

Fig. 6.



Da die Erscheinungen, welche Reagentien in den Auflösungen der zu untersuchenden Substanzen hervorbringen, sich oft nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit zeigen, so muss man die mit dem Reagens versetzte Auflösung etwas stehen lassen. Um dann Verwechselungen zu vermeiden, thut man gut, die

zu den Auflösungen in den Gläsern gesetzten Reagentien aufzuschreiben. Hat man viele qualitative Untersuchungen vorzunehmen, so schafft man sich mehrere Apparate der angeführten Art an.

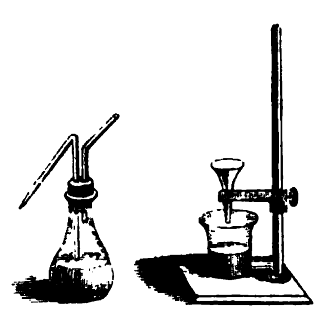
Statt dieser Reagensgläser kann man sich oft zum Kochen von Flüssigkeiten kleiner Kolben bedienen, besonders solcher, die schon auf der Glashütte verfertigt sind. In ihnen findet das explosionsartige Aufstofsen beim Kochen weniger statt. Auch vor der Glasbläserlampe ausgeblasene Kölbchen von dem Volumen jener Reagensgläser sind diesen beim Kochen von Flüssigkeiten vorzuziehen.

Aufser den Probirgläsern gebraucht man noch einige kleine gläserne Trichter, welche in diese passen, und auch Filtrirpapier, um erhaltene Niederschläge zu filtriren, so wie gröfsere und kleinere Bechergläser.

Die übrigen nothwendigen Gefäfse und Instrumente sind folgende: Eine kleine Spirituslampe von Glas mit einem gläsernen Kopfe, so wie auch, um höhere Hitzgrade hervorzubringen, eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge; ferner braucht man einen Streifen Platinblech, einen kleinen dünnen Tiegel von Platin, der ungefähr 2 Loth Wasser fassen kann, mehrere kleine Porcellantiegel von derselben Gröfse, eine Tiegelzange, einige kleine Porcellanschalen, einen kleinen Mörser von Agat mit Pistill, mehrere kleine Glasstäbe, eine sogenannte Spritzflasche (am besten von einer solchen Einrichtung, wie sie in beifolgender Zeichnung abgebildet ist, Fig. 7), einige Entbindungsflaschen, zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäuregas, u. s. w.; einige Filtrirstellungen (wie eine solche in beifolgender Zeichnung, Fig. 8, abgebildet ist) u. s. w., und in einigen Fällen, wenn man nur sehr geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz zur qualitativen Untersuchung sich verschaffen kann, einige Uhrgläser. Kleine Retorten und Vorlagen von Glas sind ebenfalls in einigen Fällen erforderlich. Die Beschreibung dieser Instrumente, die übrigens bei allen chemischen Arbeiten unentbehrlich sind, findet man im Lehrbuche der Chemie von **Berzelius**, übersetzt



Fig. 7. Fig. 8.

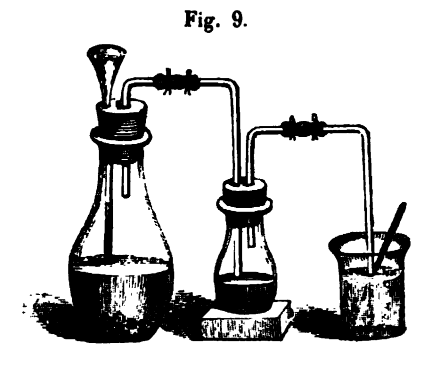


von Wöhler, 4te Auflage, Bd. 10, weshalb sie hier füglich übergangen werden kann.

Es ist gut, ein besonderes Gestell mit Reagensgläsern zu Fällungen mit Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium zu benutzen, da es durchaus nothwendig ist, diese an einem Orte anzustellen, wo ein guter Luftzug ist, damit die schädlichen Dämpfe entweichen können. Diese Vorsicht muss nie versäumt werden, da der Schwefelwasserstoff nicht allein einen sehr unangenehmen Geruch besitzt, sondern auch höchst nachtheilig auf die Gesundheit wirken kann. Die Versuche mit anderen Reagentien können in einem Wohnzimmer angestellt werden.

Bei qualitativen Untersuchungen kann man sich fast immer des Schwefelwasserstoffwassers bedienen, durch welches in dem Arbeitsraume lange nicht so viel des verderblichen Geruchs verbreitet wird, als wenn man das Schwefelwasserstoff gasförmig jedesmal durch die Flüssigkeit leitet, welche mit demselben behandelt werden soll. Ist es aber nothwendig, auch bei qualitativen Untersuchungen lange das Gas durch eine Flüssigkeit zu leiten, so ist es zweckmäfsig, sich eines Apparates zu bedienen, bei welchem man den Strom des Gases willkürlich plötzlich hemmen kann. Ein Apparat zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases, bei welchem das Gas erst gewaschen wird, ist in beifolgender Zeichnung, Fig. 9 abgebildet.

Fig. 9.



Es ist schon oben, S. 751 angeführt worden, dass bei den meisten qualitativen chemischen Untersuchungen die Versuche mit dem Löthrohr unentbehrlich sind. Die Instrumente, welche zu Löthrohrversuchen gebraucht werden, sind in den öfters angeführten Werken von Berzelius und Plattner umständlich beschrieben worden.

Allgemeine Regeln bei qualitativen chemischen Analysen. Unterscheidung der unorganischen Substanzen von den organischen, und Abscheidung der letzteren von den ersteren.

Es soll hier zuerst nur von der qualitativen Analyse der festen Substanzen gehandelt werden. Die Anleitung und Untersuchung gasförmiger Körper folgt weiter unten.

Es kann für einen Anfänger schwierig sein zu bestimmen, mit welchen Mengen bei qualitativen Analysen zu arbeiten sei. Selbst wenn überflüssig viel von der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, ist es nicht anzurathen, zu grofse Quantitäten zur Untersuchung anzuwenden, doch kann man sich die Arbeit oft dadurch sehr erleichtern, dass man zur Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der zu untersuchenden Substanz anwendet, was nicht angeht, wenn man von derselben nur wenig hat. In jedem Falle muss man zur Untersuchung nicht mit einem Male die ganze Menge des gegebenen Stoffes gebrauchen, sondern immer einen Theil zur Sicherheit aufbewahren. Diese Vorsicht muss, wenn es irgend möglich ist, auch dann nicht versäumt werden, wenn die Quantität des zur Untersuchung angewandten Stoffes sehr gering ist. — Am zweckmäfsigsten für einen Anfänger ist es, zu einer qualitativen Untersuchung eine Menge von ungefähr 3 bis 4 Grammen anzuwenden; aber diese Menge ist auch für alle Untersuchungen mehr als hinreichend. Für jede einzelne Untersuchung nimmt man gewöhnlich ein halbes bis ein ganzes Gramm. Ist die zu untersuchende Substanz nicht sehr complicirt zusammengesetzt, so kann man immer mit dieser Menge vollständig ausreichen.

Man mag indessen gröfsere oder geringere Mengen von der zu untersuchenden Substanz besitzen, so muss immer zuerst ein sehr kleiner Theil derselben angewandt werden, um zu sehen, ob in ihr nur sogenannte unorganische Substanzen, oder auch organische enthalten sind. Man kann dies auf verschiedene Weise finden. Ein Anfänger thut am besten, wenn er zu diesem Ende eine Menge von einigen Messerspitzen voll, wenn die Substanz

im gepulverten Zustande vorhanden ist, oder von einigen Schrotkörnern grofs, wenn man sie in ganzen Stücken hat, nimmt, und diese in eine Glasröhre von weifsem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist und einen Durchmesser von einigen Linien, und eine Länge von ungefähr 3 bis 4 Zoll haben kann, bringt. Das zugeschmolzene Ende dieser Glasröhre kann etwas ausgeblasen sein, doch nur wenig, damit das Glas an dieser Stelle nicht zu dünn ist. Man erhitzt nun das zugeschmolzene Ende, wo auch die zu untersuchende Substanz liegen muss, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe, indem man die Glasröhre weder senkrecht noch horizontal, sondern schwach geneigt hält. Die organischen Stoffe werden durch die Einwirkung des Feuers beim nicht vollständigen Zutritte der Luft meistentheils stark geschwärzt; zugleich bilden sich dann noch, wenn auch nicht immer, doch in den meisten Fällen, die gewöhnlichen Producte der Destillation organischer Substanzen, empyreumatisches Oel und empyreumatisches Wasser. Nur in seltenen Fällen finden bei Gegenwart organischer Substanzen diese Erscheinungen nicht statt. Sind dieselben nämlich flüchtiger Natur, so können sie sich bei diesem Verfahren bisweilen vollständig verflüchtigen, ohne auch eine Schwärzung hervorzubringen. Auch, wenn solche flüchtige organische Substanzen mit unorganischen feuerbeständigen gemengt oder verbunden sind, kann dies stattfinden. Häufiger indessen werden durch die Gegenwart der letzteren die flüchtigen organischen Substanzen auf eine ähnliche Weise, wie die nicht flüchtigen, durch die Wärme zersetzt. Dies ist z. B. der Fall, wenn solche organische Säuren, die in ihrem freien wasserhaltigen Zustande sich vollständig und unzersetzt verflüchtigen, mit unorganischen feuerbeständigen Basen verbunden sind.

Wenn indessen organische Substanzen jeglicher Art, flüchtige oder nicht flüchtige, mit einem sehr grofsen Ueberschuss einer starken Base erhitzt werden, so kann bei Gegenwart von Wasser bisweilen keine Schwärzung erfolgen, weil alle Kohle dann unter Wasserstoffgasentwickelung in Kohlensäure verwandelt wird, welche sich mit der Base verbindet. Dies ist der Fall, wenn der organische Körper mit einem grofsen Ueberschuss vom Hydrat eines Alkali's oder einer alkalischen Erde gemengt ist. Ist die organische Substanz stickstoffhaltig, so wird der ganze Stickstoffgehalt hierbei in Ammoniak verwandelt.

Ob eine zu untersuchende Verbindung, welche organische Substanzen enthält, neben ihrem Kohlengehalt auch stickstoffhal-

tig ist, kann man oft schon durch das blofse Erhitzen derselben in einer Glasröhre sehen. Zu dem Ende bringt man während des blofsen Erhitzens ein befeuchtetes geröthetes Lackmuspapier in die Mündung der Glasröhre, aber in einer solchen Entfernung von der erhitzten Stelle, dass das Papier durch die Einwirkung der Hitze nicht zersetzt wird. Ist der Stickstoffgehalt in der organischen Substanz auch nicht bedeutend, so wird doch bei der Zersetzung derselben das Lackmuspapier durch das sich bildende Ammoniak gebläut. Ist der Stickstoffgehalt bedeutend, so werden sich dann auch Nebel an der Mündung der Glasröhre erzeugen, wenn ein mit Chlorwasserstoffsäure benetzter Glasstab daran gehalten wird (S. 21). — Besser findet man den Stickstoffgehalt auf die oben beschriebene Weise, wenn man die Substanz mit einem Uebermaafs von Kalihydrat, oder mit dem Hydrate einer anderen sehr starken Base erhitzt. Am sichersten aber kann man selbst den kleinsten Stickstoffgehalt in einer Verbindung, die zugleich Kohle enthält (wie dies bei allen organischen Substanzen der Fall ist), entdecken, wenn man sich der Methode, die S. 666 ausführlich dargestellt ist, bedient, und den Stickstoffgehalt in Cyan verwandelt, das man als Berlinerblau abscheidet. Ein sehr geringer Stickstoffgehalt lässt sich so leicht auf keine andere Weise entdecken.

Wenn keine organische Substanzen zugegen sind, so sieht man durchs Erhitzen in der Glasröhre auch noch, ob Wasser oder andere flüchtige Stoffe in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind. Wenn nämlich Wasser zugegen ist, so sammelt sich dies beim Erhitzen der Glasröhre an den kälteren Stellen derselben an; durch einen schmalen Streifen Lackmuspapier, den man in die Glasröhre bringt, so dass er von dem verdichteten Wasser benetzt wird, kann man dann auch noch sehen, ob das Wasser sauer oder alkalisch reagirt. Eine alkalische Reaction des Wassers lässt in manchen Fällen auf die Gegenwart des Ammoniaks schliefsen, wenn nicht vielleicht auf mechanische Weise etwas von der zu untersuchenden Substanz selbst, die auf Lackmuspapier alkalisch reagiren kann, in den oberen Theil der Glasröhre gekommen ist.

Aufser Wasser werden durch die blofse Einwirkung der Hitze besonders ammoniakalische Salze verflüchtigt, nicht alle indessen unzersetzt, jedoch entsteht dann in den meisten Fällen ein weifses Sublimat, das sich in dem kälteren Theile der

Glasröhre absetzt, meistentheils aber erst bei der Einwirkung einer stärkeren Hitze, als bei welcher das Wasser verflüchtigt wird. Es ist sehr leicht, sich in dem Sublimate von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen (S. 23). Die ammoniakalischen Salze schmelzen theils erst, ehe sie sich verflüchtigen und sich sublimiren, wie das schwefelsaure Ammoniak, theils gehen sie sogleich aus dem festen in den gasförmigen Zustand über, wie Chlorammonium, theils aber zersetzen sie sich gänzlich und geben gar kein Sublimat, wie das salpetersaure Ammoniak, oder sie geben gasförmiges Ammoniak und hinterlassen eine mehr oder weniger feuerbeständige Säure, wie z. B. phosphorsaures Ammoniak.

Aufser den ammoniakalischen Salzen verflüchtigen sich durch Einwirkung der Hitze auch Salze, welche Quecksilber enthalten, doch von ihnen fast nur Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür unzersetzt. In sehr vielen Fällen wird das Quecksilber aus diesen Salzen reducirt und setzt sich als Metall an den kälteren Theilen der Glasröhre ab.

Aber aufser diesen genannten Substanzen können sich durch die Einwirkung der Hitze mannigfaltigere andere, theils gasförmige, theils flüssige oder feste verflüchtigen, wie namentlich flüchtige Säuren, Schwefel und einige Schwefelmetalle, Selen und einige Selenmetalle, einige flüchtige Oxyde, und, aufser Quecksilber, noch einige andere flüchtige Metalle.

Wer in Löthrohruntersuchungen geübt ist, kann diese vorläufigen Versuche, mit Hülfe des Löthrohrs, mit weit kleineren Mengen anstellen. Man bedient sich dazu kleiner Glasröhren von wenigen Linien im Durchmesser, die an einem Ende zugeschmolzen sind, und erhitzt in diesen die Substanz durch die Flamme einer Spirituslampe, in welche man mit dem Löthrohre bläst. Man kann hierdurch eine höhere Temperatur hervorbringen, als wenn man bei gröfseren Quantitäten in gröfseren Glasröhren selbst die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anwendet. Man entdeckt die Gegenwart der organischen Substanzen hierbei durch dieselben Erscheinungen, welche oben angeführt worden sind; zugleich aber findet man weit besser die Gegenwart flüchtiger Stoffe, besonders solcher, welche sich erst bei einer ziemlich hohen Temperatur verflüchtigen. In dem folgenden Abschnitt, in welchem eine Anleitung zu Löthrohrversuchen wird gegeben werden, sind die flüchtigen Substanzen, deren Gegenwart sich bei Löthrohruntersuchungen durch ihre Verflüch-

tigung erkennen lässt, ausführlich angegeben, weshalb hier darauf hingewiesen wird.

Bei weniger sorgsamen Untersuchungen erhitzt man häufig eine Substanz, um zu sehen, ob sie organischer Natur ist, oder organische Substanzen enthält, auf Kohle durch die Löthrohrflamme, oder auch selbst auf Platinblech oder auf einem Platinlöffel durch die Flamme einer Spirituslampe. In vielen Fällen ist dies auch ganz zweckmäfsig; ein Ungeübter kann indessen auf diese Weise weniger leicht einen geringen Gehalt von organischer Substanz erkennen.

Will man übrigens prüfen, ob eine organische Substanz feuerbeständige unorganische Bestandtheile enthält, so ist die Methode die leichteste und zweckmäfsigste, dass man einen kleinen Theil derselben auf Platinblech durch die Flamme einer Spirituslampe oder einer Löthrohr-Oellampe erhitzt, bis sie gänzlich verkohlt ist, und dann die Kohle bei stärkerer Hitze vollständig verbrennt, indem man, vermittelst des Löthrohrs, die Flamme auf die Rückseite des Platinblechs leitet, wo die verkohlte Substanz liegt, wodurch zugleich verhindert wird, dass durch den Luftstrom die zurückbleibende feuerbeständige Substanz, wenn sie von sehr leichter Beschaffenheit ist, weggeführt werde. Selbst eine sehr kleine Menge eines unorganischen Bestandtheils, welche als Asche zurückbleibt, kann auf diese Weise in grofsen Quantitäten von organischen Substanzen leicht erkannt werden. Bisweilen muss man indessen bei der Einäscherung der Kohle vorsichtig sein, indem nicht unbedeutende Mengen von unorganischen Substanzen, die man gewöhnlich zu den feuerbeständigen zu rechnen pflegt, bei starker Hitze und beim Luftzutritte sich verflüchtigen können, wie z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorblei und einige andere Chlormetalle. — Enthält die Substanz leicht reducirbare Metalloxyde, so wird hierbei oft das Platinblech stark durch das sich reducirende Metall verdorben. Am besten bedient man sich dann sehr kleiner flacher Porcellanschälchen. — Einige organische Substanzen, besonders stickstoffhaltige, welche bei der ersten Einwirkung der Hitze schmelzen, geben eine Kohle, welche sich schwer einäschern lässt. Mit Hülfe des Löthrohrs kann man indessen auf Platinblech die Einäscherung bewirken.

Die unorganischen Substanzen erleiden zwar sehr oft durch die Einwirkung der Hitze wesentliche Veränderungen, auch können sie manchmal dadurch schwarz oder schwärzlich gefärbt

werden, entweder weil sie eine unwesentliche Beimischung organischer Substanzen enthalten können, oder auch durch andere Ursachen; wenn man dann aber zur Gegenprobe eine kleine Menge einer organischen Substanz auf diese Weise erhitzt, so werden die Erscheinungen in den meisten Fällen von so auffallend anderer Natur selbst für einen Anfänger in analytischen Versuchen sein, dass wohl nur selten ein Zweifel über die Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Stoffe nach diesen Versuchen noch übrig bleiben kann. Sollte dies dennoch der Fall sein, so bringe man in einem kleinen Porcellantiegel etwas salpetersaures Kali zum Schmelzen, und werfe eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in das geschmolzene Salz. Bei Anwesenheit von organischen Stoffen erfolgt fast ohne Ausnahme dann eine Verpuffung, was indessen auch bei vielen verbrennlichen unorganischen Substanzen der Fall ist, wie z. B. beim Schwefel, ferner bei den Schwefelmetallen, und bei einigen Metallen und metallähnlichen Körpern im fein zertheilten Zustande. Indessen starke Schwärzung durch die Hitze und Verpuffung durch salpetersaures Kali zugleich findet wohl nur bei organischen Substanzen statt.

Es liegt aufser dem Zwecke dieses Werkes, zu zeigen, wie die organische Substanz zu bestimmen sei, wenn die Anwesenheit einer solchen sich durch den erwähnten Versuch ergeben hat; auch ist die analytische Chemie der organischen Substanzen noch nicht so vollständig bearbeitet, dass die genaue Bestimmung aller derselben in einem Handbuche der analytischen Chemie mit eben derselben Vollständigkeit, wie die Erkennung unorganischer Stoffe, abgehandelt werden könnte. Wenn aber die zu untersuchende Verbindung neben organischen Bestandtheilen auch noch unorganische enthält, besonders wenn diese feuerbeständig sind, so können diese, ungeachtet der Anwesenheit der ersteren, bestimmt werden.

Durch die Anwesenheit organischer Stoffe, besonders solcher, die in ihrem reinen Zustande sich nicht ohne Zersetzung durchs Erhitzen verflüchtigen lassen, wird das Verhalten vieler unorganischer Stoffe gegen Reagentien mannigfaltig verändert. In der ersten Abtheilung dieses Bandes ist bei dem Verhalten der meisten unorganischen Oxyde bemerkt worden, welche Veränderungen das Verhalten gegen Reagentien durch Anwesenheit organischer Stoffe erleidet. Es soll hier nur darauf aufmerksam gemacht werden, dass sehr viele Oxyde aus ihren Auflösungen

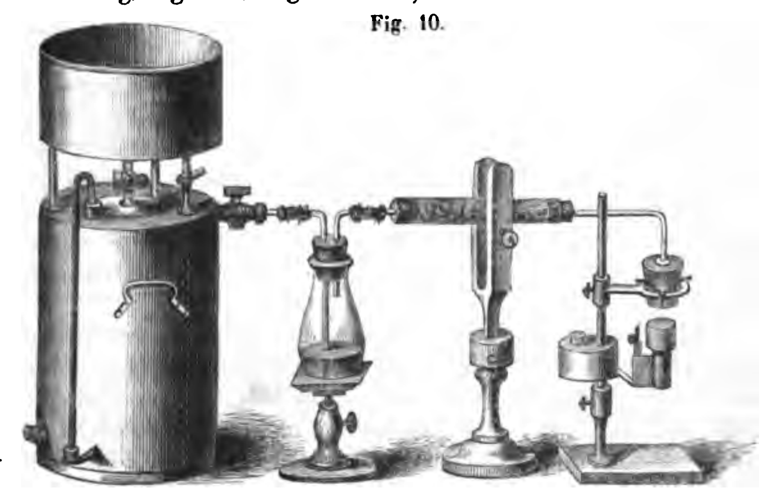
wegen der Gegenwart organischer Stoffe nicht durch Alkalien gefällt werden können, wenn sie auch bei Abwesenheit derselben vollständig fällbar durch Alkalien sind. Aber wenn auch viele Oxyde durch Reagentien, bei Gegenwart von organischen Substanzen, auf dieselbe Weise erkannt und gefällt werden können, wie es bei Abwesenheit derselben geschieht, so tritt doch ein anderer Umstand ein, durch den ihre Gegenwart bei qualitativen Untersuchungen im hohen Grade lästig wird. Sehr viele organische Stoffe nämlich, wie z. B. Zucker, Gummi und andere, verhindern das Filtriren und Abscheiden der durch Reagentien gefällten unorganischen Bestandtheile in einem hohen Grade. Es ist z. B. sehr häufig nicht möglich, bei Gegenwart jener organischen Stoffe Schwefelmetalle zu filtriren, die man aus Auflösungen von Metalloxyden durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium gefällt hat. Sehr oft bleiben dieselben sehr lange suspendirt, ohne sich zu senken, und dies ist sogar der Fall, wenn schwefelsaure Baryterde, schwefelsaures Bleioxyd und ähnliche Niederschläge aus solchen Auflösungen gefällt werden sollen. Sogar mehrere organische nicht flüchtige Säuren, wie z. B. Weinsteinsäure, können das Filtriren von frisch gefällten Schwefelmetallen erschweren, obgleich lange nicht in dem Grade, wie Zucker, Gummi und andere organische Substanzen.

In den meisten Fällen, wo die Bestandtheile einer organischen Substanz, die mit organischen Stoffen gemengt oder verbunden ist, gefunden werden sollen, thut man daher am besten, wenn man letztere zerstört. Dies geschieht gewöhnlich am leichtesten durchs Verbrennen. Am zweckmäfsigsten verfährt man hierbei, wenn man kleine Mengen der Substanz in einem kleinen Platintiegel, vermittelst der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, erhitzt. Der Tiegel wird hierbei schief gestellt, und der Deckel so auf denselben gelegt, dass er nur ungefähr $^3/_4$ von der Oberfläche des Tiegels bedeckt; während des Glühens wird der Zutritt der atmosphärischen Luft dadurch befördert, dass man einen dünnen Streifen von unverzinntem Eisenblech an den offenen Rand des Tiegels legt, und mit einem Platindrahte die geglühte Substanz von Zeit zu Zeit umrührt. Statt in einem Platintiegel kann man besser die Verbrennung vermittelst der Spirituslampe in einer sehr flachen Platinschale vornehmen, oder auf einem concaven Platindeckel, wie ein solcher zur Bedeckung grofser Platintiegel gebraucht wird.

Das Verbrennen zu Asche geht sehr leicht von statten, wenn

die organische Substanz vor der Zerstörung durch die Hitze nicht schmilzt. Ist dies aber der Fall, und ist sie zugleich sickstoffhaltig, so ist die Einäscherung sehr schwierig. Dann ist es am besten, die Substanz erst bei gelinder Hitze in einem hessischen Tiegel zu verkohlen, und die verkohlte Masse nach dem Zerreiben in einem Strome von Sauerstoffgas zu verbrennen. Dies geschieht am besten so, dass man einen Theil der verkohlten Masse in einem kleinen Tiegel von Steingut (nicht von Porcellan, noch weniger von Platin, weil diese bei Gegenwart von Kohle durch die sauren phosphorsauren Salze der Asche zu sehr angegriffen werden) über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen bringt, und nun (auf die Weise, wie es in beifolgender Zeichnung, Figur 10, abgebildet ist) aus einem Gasbehälter einen

Fig. 10.



Strom von Sauerstoffgas, der, wie gewöhnlich, durch concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet wird, hineinströmen lässt. Die Verbrennung geht dann mit Lebhaftigkeit von statten.

Enthält die zu untersuchende Substanz Metalloxyde, die leicht durch Kohle zu Metall reducirt werden, so darf die Verbrennung der organischen Bestandtheile nie in einem Platintiegel geschehen, weil dieser dadurch ganz würde verdorben werden. Man muss dann im Kleinen das Verbrennen in einem Porcellantiegel bewirken, was aber oft mit Schwierigkeiten verbunden ist, da in demselben über einer Spirituslampe oft schwer der Grad der Hitze zu geben ist, welcher zur Verbrennung der organischen Substanz nothwendig ist. Bei gröſseren Quantitäten

kann man sich oft eines hessischen Tiegels bedienen, um das Verbrennen im Kohlenfeuer zu bewerkstelligen.

Bei Gegenwart von leicht reducirbaren Metalloxyden oxydirt man oft die organische Substanz durch Digestion mit Salpetersäure, Königswasser oder durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali, wodurch indessen bisweilen andere Materien erzeugt werden, deren Gegenwart nicht minder unangenehm sein kann. Dies findet nicht statt, wenn man die organische Substanz durch Schmelzen mit salpetersaurem Kali oxydirt, was daher sehr oft zweckmäfsiger ist, als das Oxydiren auf nassem Wege; nur muss man dabei mit Vorsicht verfahren, und nicht zu grofse Quantitäten auf einmal mit salpetersaurem Kali verpuffen. Am besten ist es, die zu oxydirende Substanz mit gepulvertem salpetersauren Kali zu mengen, kleine Quantitäten des Gemenges in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zu schmelzen, und nicht früher von der Mengung in den Tiegel zu schütten, als bis alles vorher Hineingeschüttete in demselben vollständig oxydirt worden ist. Es versteht sich, dass man bei der ferneren Untersuchung der mit salpetersaurem Kali behandelten Substanz darauf Rücksicht zu nehmen hat, dass man Kali, Kohlensäure, so wie mehr oder weniger Salpetersäure und salpetrichte Säure, in die zu untersuchende Substanz gebracht hat.

Wenn aber die zu untersuchende unorganische Substanz in flüssigen oder breiartigen organischen Stoffen aufgelöst oder mit ihnen gemengt ist, so kann man freilich das Ganze abdampfen, und den trockenen Rückstand auf die so eben beschriebene Weise durch salpetersaures Kali oxydiren. Man thut dann wohl, das Salz gleich zu der flüssigen Masse hinzuzufügen. Aber oft ist es zweckmäfsiger, die organische Materie in der Auflösung oder in der breiartigen Masse durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali zu zerstören. Wie dies am besten geschieht, ist S. 275 und S. 391 beschrieben worden.

In vielen Fällen kann man die unorganische Substanz sehr einfach von der organischen durch Auflösungsmittel trennen, welche nur letztere auflösen. Ist die unorganische Substanz z. B. mit fettigen oder harzigen Stoffen gemengt, so bedient man sich mit vielem Vortheil im ersteren Fall des Aethers, im letzteren des Alkohols, um die organische Substanz von der unorganischen, wenn diese in den Auflösungsmitteln nicht löslich ist, zu trennen. Seltener kann man Auflösungsmittel anwenden,

welche nur die unorganischen Stoffe, nicht die organischen auflösen; doch geschieht dies z. B., wenn Quecksilberchlorid mit organischen Stoffen gemengt ist, die in Alkohol und Aether schwer- oder unlöslich sind, in welchem Falle man sich daher dieser Auflösungsmittel bedient (S. 193).

Ehe im Folgenden Anleitungen zu den verschiedenen Untersuchungen auf nassem Wege gegeben werden, soll zuerst eine Anleitung zu Löthrohruntersuchungen vorhergehen.

Anleitung zu Löthrohruntersuchungen.

Bei qualitativen analytischen Untersuchungen, besonders solcher Substanzen, die aus ziemlich vielen Bestandtheilen bestehen, ist die Hülfe des Löthrohrs gar nicht zu entbehren, weil man durch dasselbe gewisse Körper, namentlich mehrere Metalloxyde, mit gröfserer Leichtigkeit und Sicherheit auffinden kann, als es auf nassem Wege möglich ist, besonders wenn nur geringe Mengen davon vorhanden sind. Es ist jedoch nicht anzurathen, besonders nicht für Anfänger, die qualitative Untersuchung einer Substanz, zumal wenn sie aus vielen Bestandtheilen zusammengesetzt ist, vermittelst des Löthrohrs allein zu bewerkstelligen. Bei solchen, die einfacher zusammengesetzt sind, ist diese Untersuchung zwar weniger trügerisch, es ist aber immer leicht möglich, dass bei der alleinigen Untersuchung durch das Löthrohr einige Bestandtheile, selbst Hauptbestandtheile, übersehen werden, weil viele Stoffe keine sehr bemerkbaren Erscheinungen zeigen, wenn sie auf trockenem Wege mit der Löthrohrflamme behandelt werden, während andere so starke Reactionen hervorbringen, dass oft die übrigen nicht bemerkt werden können.

Wer indessen eine hinlängliche Uebung besitzt, Löthrohrversuche anzustellen, unterwirft die meisten, wenn auch nicht alle Substanzen erst einer Untersuchung mit dem Löthrohr, und lässt dieser Untersuchung, um keinen Bestandtheil zu übersehen, eine Analyse auf nassem Wege folgen. Häufig auch beschränkt man die Analyse nur auf eine Löthrohruntersuchung, wenn man bei derselben vorzüglich nur die Gegenwart von solchen Substanzen finden will, die sich durch das Löthrohr entdecken lassen. Dies ist sehr häufig der Fall bei Untersuchungen, die

nur einen technischen Zweck haben. Diese Gründe sind es, weshalb im Folgenden eine Anleitung gegeben werden soll, wie sich in einer Verbindung durch das Löthrohr die Gegenwart der Bestandtheile auffinden lässt, die durch dasselbe mit Sicherheit erkannt werden können.

Die Kenntniss von der Form und den Theilen des Löthrohrs, so wie von den Instrumenten, die bei Löthrohrversuchen gebraucht werden, und auch von den beim Blasen mit dem Löthrohr und bei allen Löthrohrversuchen vorkommenden Handgriffen muss als bekannt vorausgesetzt werden, da man dieses Alles in den oft erwähnten Werken von Berzelius und von Plattner so vollständig aus einander gesetzt findet, dass, wie schon oben bemerkt worden ist, auf diesselben verwiesen werden kann.

Die ersten Versuche, die zu machen sind, werden mit kleinen Mengen der zu untersuchende Substanz allein angestellt; nach diesen Versuchen erst löst man die Substanzen in den Flüssen auf. Der Gang, welchen man einzuschlagen hat, wenn die Bestandtheile einer unbekannten Substanz nur durch Löthrohrversuche gefunden werden sollen, ist folgender:

I. Man erhitzt die Substanz in einem kleinen Glaskölbchen, oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, und zwar im Anfange nur durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe, um auf die Weise, wie es S. 759 gezeigt worden ist, zu untersuchen, ob in derselben flüchtige Stoffe und sogenannte organische enthalten sind. Man verstärkt später die Hitze, indem man mit dem Löthrohr durch die Spiritusflamme bläst. Hierbei bemerkt man, ob der Körper schmilzt oder seinen Aggregatzustand beibehält. Im letzteren Fall muss man beobachten, ob er decrepetirt und ob der zu untersuchende Stoff seine Farbe verändert oder nicht. Verändert er seine Farbe, so muss man beobachten, ob diese Farbenveränderung beständig ist, oder ob nicht durchs Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird, wie dies bei sehr vielen Stoffen geschieht, wie z. B. bei Zinkoxyd, Titansäure, Niobsäure und anderen Oxyden. Man muss ferner nachsehen, ob beim Erhitzen des Stoffs eine Lichterscheinung stattfindet, oder ein Aufblähen der Masse, oder ob er phosphorescirt. Die Substanzen, welche bei diesem Versuch aufser den organischen Stoffen unzersetzt oder zersetzt verflüchtigt werden können, sind vorzüglich folgende:

Gasförmige Stoffe, namentlich Sauerstoffgas, das durchs Erhitzen vieler Superoxyde und mancher Salze entwickelt wird. Dies lässt sich leicht erkennen, wenn man während des starken Erhitzens ein glimmendes Holzspähnchen in den oberen Theil der Glasröhre bringt, das bei Anwesenheit von Sauerstoffgas zu brennen anfängt.

Wasser. Es kann theils als wesentlicher Bestandtheil, theils auch als Decrepitationswasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein. Bei einiger Erfahrung ist es leicht, aus der Menge des sich in dem kalten Theil der Glasröhre absetzenden Wassers zu entscheiden, ob dasselbe einen wesentlichen Bestandtheil der Substanz ausmacht, oder ob es nur hygroscopisches Wasser ist. Auch untersucht man, ob das erhaltene Wasser sich gegen Lackmuspapier wie reines Wasser verhält, oder ob es eine Säure, oder ein Alkali enthält; reagirt das Wasser alkalisch, so kann dies nur von Ammoniak herrühren, dessen Gegenwart erkannt wird, wenn bei der Näherung eines Glasstabes, der mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist, weifse Nebel über dem Wasser entstehen.

Flüchtige Säuren von gasförmiger oder flüssiger Form. Die sauren Salze der Säuren, welche im reinen oder wasserhaltigen Zustande flüchtig sind, verlieren, wenn sie in einem Glaskölbchen durch das Löthrohr (vermittelst der Flamme der Spirituslampe) erhitzt werden, den Ueberschuss der Säure, welcher ein befeuchtetes Lackmuspapier, das vorher in den Hals des Kölbchens gesteckt wird, stark röthet. Von den neutralen Salzen dieser flüchtigen Säuren werden nur einige durchs Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt. Dies ist besonders bei vielen neutralen salpetersauren Salzen der Fall, die dann das Glaskölbchen mit einem gelbrothen Gase von salpetrichter Säure anfüllen. Indessen ist es sicherer, die salpetersauren Salze vermittelst zweifach-schwefelsauren Kali's auf die Weise, wie es weiter unten wird gezeigt werden, zu behandeln, weil dann alle salpetersauren Salze diese Reaction zeigen. Auch die Säure in den unterschwefelsauren Salzen wird durchs Erhitzen im Glaskölbchen zersetzt, und kann an der sich entwickelnden schweflichten Säure erkannt werden (Seite 483). Schweflichte Säure wird ferner ausgetrieben, wenn manche schwefelsauren Salze im Kölbchen stark erhitzt werden. — In einigen wenigen Fällen kann auch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen durch blofses Erhitzen ausgetrieben

werden, wenn nämlich die Verbindung zugleich etwas Wasser enthält (S. 543) oder wenn das Fluormetall mit Fluorwasserstoff verbunden ist.

Schwefel und einige Schwefelmetalle. Es kann sich Schwefel aus zu untersuchenden Substanzen sublimiren, wenn er einen Gemengtheil derselben ausmacht, oder wenn sie Schwefelmetalle enthalten, welche durch Erhitzung beim Ausschluss der Luft einen Theil ihres Schwefels verlieren. Der Schwefel sublimirt sich in diesen Fällen als Tropfen, welche, so lange sie warm sind, eine rothbraune Farbe haben, aber nach dem Erkalten die bekannte gelbe Farbe des Schwefels erhalten. Die Schwefelmetalle, welche auf diese Weise durch Verlust eines Theils ihres Schwefels sich in niedrigere Schwefelungsstufen verwandeln, sind S. 462 angeführt worden. Aber auch mehrere andere Schwefelmetalle können einen kleinen Antheil Schwefel verlieren, weil beim Erhitzen derselben in der Glasröhre der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht völlig abgehalten werden kann, und der Sauerstoff der Luft einen kleinen Theil des Schwefels aus dem Schwefelmetall austreibt. Dieser setzt sich dann in dem kälteren Theil der Röhre ab. — Nur sehr wenige Schwefelmetalle verflüchtigen sich unzersetzt; es sind dies Schwefelquecksilber, das, wenn es nach der Sublimation gerieben wird, eine rothe Farbe erhält, und die Verbindungen des Schwefels mit dem Arsenik, von denen einige von einem Unerfahrenen leicht für blofsen Schwefel gehalten werden können. Man erkennt in ihnen indessen die Gegenwart des Arseniks auf die Weise, wie es S. 397 gezeigt worden ist.

Selen und einige Selenmetalle. Selen kann unter denselben Umständen wie der Schwefel sublimirt werden, theils wenn das Selen ein Gemengtheil der Substanz ist, theils auch, wenn sich Selenmetalle darin befinden, die viel Selen enthalten. Es setzt sich in kleiner Menge als röthliches, in gröfserer Menge als schwarzes Sublimat an, das gerieben ein dunkelrothes Pulver giebt, und an den Kennzeichen, die S. 421 angeführt worden sind, erkannt werden kann. Von den Selenmetallen lässt sich das Selenquecksilber und das Selenarsenik verflüchtigen, doch wird letzteres dabei etwas zersetzt.

Flüchtige Metalle. Es sind dies besonders Arsenik, Quecksilber, Cadmium und Tellur, welche alle Metallglanz und eine schwarze oder graue Farbe haben. — Das Arsenik sublimirt sich nicht nur, wenn die zu untersuchende Sub-

stanz wesentlich aus Arsenik besteht, sondern die Sublimation erfolgt auch aus einigen Arsenikmetallen, welche entweder eine grofse Menge Arsenik enthalten, und sich durchs Erhitzen in eine niedrigere Arsenikstufe verwandeln, oder in welchen das Arsenik nur schwach gebunden ist. Zu den ersteren gehören höhere Arsenikstufen des Arseniks mit Nickel (Arseniknickel), des Kobalts (Speisekobalt), des Eisens u. s. w.; zu den letzteren, welche das Arsenik schwach gebunden enthalten, gehören die Verbindungen des Arseniks mit dem Antimon. Auch geben einige arsenichtsaure Salze beim Erhitzen, beim Ausschluss der Luft, metallisches Arsenik. Das sublimirte metallische Arsenik kann selbst in der kleinsten Menge sicher und leicht erkannt werden (S. 362). — Quecksilber wird aus den meisten seiner Verbindungen sublimirt, und kann leichter als jedes andere Metall erkannt werden. Ist die Menge desselben gering, so bildet es oft nur ein graues Sublimat, in welchem aber bei Berührung mit einem Glas- oder Holzstäbchen sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. — Cadmium kann aus einigen seiner Legirungen sublimirt werden, und es ist dann an mehreren seiner Eigenschaften, besonders daran zu erkennen, dass es sich beim Erhitzen an der Luft in braungelbes Oxyd verwandelt (S. 129). — Tellur ist schwerer zu verflüchtigen; es sublimirt sich in einem kleinen Glaskölbchen erst bei guter Rothglühhitze, und setzt sich, wie Quecksilber, als kleine metallische Tropfen, die aber zu einer festen Masse erstarren, an den kälteren Stellen des Glases an.

Feste flüchtige Oxyde und Säuren. Zu diesen gehören: Antimonichte Säure, welche erst zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, ehe sie in Gestalt von glänzenden Krystallnadeln sublimirt [doch ist dieselbe oft nur zum geringen Theil, oft gar nicht flüchtig, wenn sie während des Erhitzens oxydirt werden kann (S. 259)]; tellurichte Säure, die ein etwas ähnliches Verhalten wie die antimonichte Säure zeigt, doch weit schwerer als diese sich verflüchtigen lässt, und kein krystallinisches Sublimat bildet (S. 413); arsenichte Säure, welche sich sehr leicht sublimirt, und auch durchs Glühen der Arseniksäure, die sich bei starker Hitze in arsenichte Säure und in Sauerstoffgas verwandelt (S. 379), so wie auch durchs Glühen mancher arsenichtsauren und arseniksauren Salze erzeugt wird; Osmiumsäure, die sich bei der Erhitzung in Gestalt weifser Tropfen sublimirt, und dabei einen starken stechenden, höchst unangenehmen Geruch entwickelt (S. 224).

Flüchtige Salze und flüchtige salzähnliche Verbindungen. Zu den ersteren gehören besonders die meisten Salze des Ammoniaks, die sich entweder vollständig verflüchtigen, oder, wenn sie an eine feuerbeständige Säure gebunden sind, nur ihr Ammoniak verlieren (Seite 23). Die Ammoniaksalze kann man bei diesen Versuchen ziemlich leicht erkennen und von anderen unterscheiden, wenn man sie mit Soda und Wasser auf Platinblech zu einem Brei anreibt, und diesen Brei schwach erhitzt; es verbreitet sich dann ein starker Ammoniakgeruch.

Zu den salzähnlichen Verbindungen gehören besonders: Quecksilberchlorid, das bei einer sehr geringen Hitze zuerst schmilzt, und dann sich sublimirt; Quecksilberchlorür, das, ohne vorher zu schmelzen, sich sublimirt, und dessen Sublimat, so lange es heifs ist, gelblich ist, und nach dem gänzlichen Erkalten eine weifse Farbe hat. Beide Chlorverbindungen des Quecksilbers geben, wie überhaupt alle Quecksilberverbindungen, wenn sie mit Soda gemengt, und dann in einem kleinen Glaskolben erhitzt werden, ein Sublimat von Quecksilberkugeln. Aehnlich diesen Chlormetallen verhalten sich die Verbindungen des Quecksilbers mit dem Brom und dem Jod, nur mit dem Unterschiede, dass das Quecksilberjodid, welches eine rothe Farbe hat, ein gelbes Sublimat giebt, welches jedoch gerieben zu einem rothen Pulver wird.

Wenn auch keine flüchtigen Bestandtheile in zu untersuchenden Substanzen entdeckt werden sollen, so ist es doch häufig nöthig, sie in kleinen Glaskölbchen durch die Flamme der Spirituslampe zu erhitzen, wenn die Substanzen stark decrepitiren, da durch das Decrepitiren die weiteren Untersuchungen leicht gestört werden können. Es sind vorzüglich die wasserfreien Salze, welche stark decrepitiren, so wie viele in der Natur vorkommende Mineralien, namentlich Schwefelmetalle und deren Verbindungen.

In einigen Fällen behandelt man darauf die zu untersuchenden Substanzen in dem kleinen Glaskölbchen mit einigen Reagentien. Dies geschieht, wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, wenn man in der Substanz eine Quecksilberverbindung vermuthet. Man mengt sie dann mit einem Ueberschuss von recht trockener Soda, erhitzt sie zuerst durch die blofse Flamme der Spirituslampe, und verstärkt darauf die Hitze, indem man mit dem Löthrohr in die Flamme bläst. Bei Gegenwart einer

Quecksilberverbindung zeigt sich dann ein grauer Anflug von sublimirtem Quecksilber. Bisweilen lässt sich dieser im ersten Augenblick nicht sogleich für metallisches Quecksilber erkennen; man muss ihn dann mit einem Stäbchen von Glas oder Holz etwas zusammen bringen, wodurch sichtbare Quecksilberkügelchen entstehen. Enthielt die Verbindung Wasser, oder hat man nicht sehr trockene Soda angewandt, so wird mit dem Quecksilber auch Wasser verflüchtigt, das sich in dem kälteren Theil vom Halse des Kölbchens zu Tropfen verdichtet, und dann in die heiſse Kugel herabflieſst, wodurch diese leicht zerspringen kann. Es ist deshalb gut, die Soda kurz vor dem Versuch in einem kleinen Tiegel zu erhitzen, um sie vom Wasser zu befreien; auch muss man den Glaskolben möglichst horizontal halten. Besteht die zu untersuchende Substanz aus einer sehr flüchtigen Quecksilberverbindung, wie z. B. aus einer Verbindung des Quecksilbers mit Chlor und Brom, so kann, besonders bei einer unzweckmäſsigen Erhitzung, der gröſste Theil der Verbindung, oder fast die ganze Menge derselben verflüchtigt werden, ehe die Soda zersetzend auf dieselbe einwirkt, so dass man wenig oder fast gar kein sublimirtes Quecksilber erhält. In diesem Falle ist es besser, eine Soda anzuwenden, die nicht ganz wasserfrei ist, und das Gemenge im Kölbchen nicht langsam, sondern wo möglich plötzlich stark zu erhitzen; doch wird auch hierbei immer ein Theil der Verbindung unzersetzt verflüchtigt. Man kann dies nur dadurch vermeiden, dass man entweder die Soda über die zu untersuchende Verbindung legt, und sie früher als letztere zum Glühen bringt, oder dass man das Gemenge im Glaskölbchen mit Wasser befeuchtet, und dann vor dem Erhitzen noch etwas stehen lässt; doch muss man sich in diesem Fall hüten, dass bei der Erhitzung das Kölbchen nicht zerspringt.

Auſser Soda wendet man bei diesen Versuchen nur noch zweifach-schwefelsaures Kali als Reagens an; es dient dazu, um in Salzen die darin enthaltenen Säuren zu erkennen, wenn diese beim Schmelzen damit aus ihren Salzen ausgetrieben werden. Besonders gebraucht man es, um die Salpetersäure in allen salpetersauren Salzen zu erkennen. Wenn diese mit zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt und in einem Glaskölbchen durch die Flamme der Spirituslampe, ohne Hülfe des Löthrohrs, erhitzt werden, so entwickeln sie einen starken, gelbrothen Dampf von salpetrichter Säure (S. 663). Eben so wird dadurch Fluorwasserstoffsäure aus Fluorverbindungen getrieben,

die sich dann daran erkennen lässt, dass sie das Glas am Halse des Kölbchens angreift und trübe macht (S. 544). Aus Jodverbindungen wird auf diese Weise beim Erhitzen mit zweifach - schwefelsaurem Kali violettes Jodgas ausgetrieben, und es setzt sich sublimirtes schwarzes Jod in dem kälteren Theil des Halses ab, während sich auch zugleich schweflichte Säure entwickelt (S. 583). Die Bromverbindungen entwickeln, wenn sie auf gleiche Weise mit zweifach-schwefelsaurem Kali behandelt werden, Bromgas (S. 572).

Um in schwefelsauren Salzen, die ein Metalloxyd zur Base haben, die Gegenwart der Schwefelsäure durchs Löthrohr zu finden, erhitzt man in einem Glaskölbchen ein Gemenge aus dem zuvor entwässerten Salze mit Kohlenpulver durch die Löthrohrflamme, wodurch ein starker Geruch nach schweflichter Säure entsteht (S. 489).

II. Nachdem man die zu untersuchende Substanz im Glaskölbchen behandelt hat, erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre zuerst durch die blofse Flamme der Spirituslampe, und verstärkt dann die Hitze der Flamme durch das Löthrohr. Der Zweck hierbei ist, zu sehen, ob bei dieser Erhitzung beim Zutritt der atmosphärischen Luft flüchtige Körper gebildet werden. Man hat es dabei in seiner Gewalt, ein stärkeres oder ein schwächeres Strömen von atmosphärischer Luft durch die Glasröhre hervorzubringen. Hält man beim Erhitzen des Körpers die Röhre ganz horizontal, so ist der Luftstrom nur unbedeutend; er ist aber um so stärker, je mehr die Lage der Röhre der senkrechten sich nähert.

Man wendet die zu untersuchende Substanz gewöhnlich in Stückchen an, von denen man eins in die Glasröhre, ziemlich nahe dem Ende schiebt. Nur wenn die Substanz decrepitirt, muss man sie als Pulver anwenden.

Die flüchtigen Stoffe, die durchs Glühen der zu untersuchenden Substanzen beim Zutritt der atmosphärischen Luft gebildet werden, sind theils gasförmig, und können dann durch den Geruch wahrgenommen werden, theils setzen sie sich als Sublimat in dem kälteren Theil der Glasröhre an, und zwar nach ihrer gröfseren oder geringeren Flüchtigkeit in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Substanz.

1) Durch den Geruch wahrnehmbare, beim Rösten sich entwickelnde gasförmige Substanzen. Hierzu gehört die schweflichte Säure, die sich bei Gegen-

wart von Schwefelmetallen bildet (S. 460). Die kleinste Menge der entstandenen schweflichten Säure kann schon an dem Geruch erkannt werden, wenn man die zu untersuchende Substanz in der offenen horizontal zu haltenden Glasröhre glüht und dann unmittelbar nach dem Glühen das obere Ende derselben unter die Nase bringt, wobei die Glasröhre möglichst senkrecht gehalten werden muss, doch so, dass nichts von der Probe herausfällt. Auch wird ein befeuchtetes Lackmuspapier, wenn es in den oberen Theil der Röhre geschoben ist, durch schweflichte Säure geröthet. Fast alle Schwefelmetalle entwickeln bei dieser Behandlung schweflichte Säure; einige geben aufser schweflichter Säure noch sublimirten Schwefel, besonders solche, die im Glaskölbchen schon einen Theil des Schwefels durch die Erhitzung verlieren; doch ist dies auch abhängig von der mehr oder weniger geneigten Lage der Röhre während des Glühens der Substanz. Bei einigen Schwefelmetallen bilden sich auch noch andere Sublimate, von denen weiter unten die Rede sein wird. Das Schwefelzink, besonders aber das natürliche Schwefelmolybdän entwickeln beim Rösten am schwierigsten schweflichte Säure. — Wenn die Verbindungen von Schwefel- und Arsenikmetallen im Glaskölbchen behandelt sind, und dadurch schon sublimirtes Arsenik verloren haben, so können sie doch noch beim Rösten in einer offenen Röhre einen Geruch nach schweflichter Säure entwickeln, wie z. B. Arsenikkies. — Durch den Geruch beim Rösten in der Röhre kann ferner noch die Gegenwart des Selens in Selenmetallen gefunden werden. Indessen wird hierbei, besonders bei nicht sehr starker Neigung der Röhre, Selen selbst sublimirt.

Einige Arsenikmetalle geben, in der Röhre geröstet, einen Geruch nach Arsenik, doch nur solche, bei denen aufser arsenichter Säure, bei nicht zu starker Neigung der Röhre, auch noch Arsenik sublimirt wird. Wenn bei der Röstung der Arsenikmetalle in der Röhre nur arsenichte Säure gebildet wird, so kann kein Arsenikgeruch wahrgenommen werden.

2) Durchs Rösten in der Röhre sich sublimirende Substanzen. Ist das Sublimat weifs, so besteht es gewöhnlich aus Oxyden, welche theils schon als solche in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, theils sich durch Oxydation von Metallen gebildet haben. Hierher gehören vorzüglich folgende:

Arsenichte Säure. Sie bildet sich beim Rösten von

Arsenikmetallen, und setzt sich als weifses Sublimat, das unter der Loupe krystallinisch erscheint, in dem kälteren Theil der Glasröhre ab. Die kleinste Menge der sublimirten Säure kann dann auf Arsenik auf die Weise geprüft werden, wie es S. 373 angegeben ist. Bei manchen Arsenikmetallen bildet sich durch Rösten die arsenichte Säure leichter, bei manchen, wie z. B. beim Glanzkobalt, schwerer, und oft erfordert ihre Bildung ein anhaltendes Glühen durch die Löthrohrflamme. Bei einigen wenigen Arsenikmetallen erhält man durchs Rösten in der offenen Röhre, aufser arsenichter Säure, wie schon angeführt wurde, auch noch metallisches Arsenik. Aus Schwefelarsenik, oder Substanzen, die Schwefelarsenik enthalten, sublimirt sich beim Rösten in der offenen Röhre, aufser arsenichter Säure, auch gewöhnlich noch rothes oder auch gelbes Schwefelarsenik, welches letztere, wie schon früher bemerkt wurde, bisweilen von einem Ungeübten für Schwefel selbst gehalten werden kann. Es sublimirt sich Schwefelarsenik, selbst wenn beim Glühen die Röhre sehr geneigt gehalten wird. Die Menge des sublimirten Schwefelarseniks ist um so kleiner, je weniger man von der Substanz genommen hat, je geringer die Erhitzung und je stärker der Luftzug ist. — Aufserdem kann noch arsenichte Säure beim Glühen in der offenen Röhre aus Substanzen entwickelt werden, die einen grofsen Ueberschuss von arsenichter Säure, oder von Arseniksäure enthalten, oder hauptsächlich aus diesen bestehen.

Antimonichte Säure. Sie sublimirt sich beim Rösten von Antimon, von Antimonmetallen, von Schwefelantimon und von Verbindungen, die Schwefelantimon enthalten, so wie auch, wenn antimonichte Säure, oder Substanzen, die diese enthalten, in der offenen Röhre erhitzt werden. Das sich bildende Sublimat ist weifs und kann durch geringe Hitze von einer Stelle zur anderen getrieben werden, was es besonders charakterisirt (S. 265). In vielen Fällen indessen besteht der Rauch, der durchs Rösten antimonhaltiger Substanzen in der Röhre gebildet wird, nicht aus antimonichter Säure allein, sondern er enthält zugleich Antimonsäure, die zwar nicht flüchtig ist, aber durch das Glühen, beim Zutritt der Luft, aus der antimonichten Säure während der Verflüchtigung desselben entsteht, und sich ebenfalls als Sublimat oberhalb der untersuchten Substanz in der Röhre absetzt. Ein solches Sublimat, das aus antimonichter Säure und aus Antimonsäure besteht, kann daher durch Erhitzung nur zum Theil oder gar nicht verflüchtigt werden. Es bildet sich besonders beim Rösten

von Schwefelantimon, von schwefelantimonhaltigen Substanzen und von einigen Antimonmetallen, vorzüglich, wenn die Metalle, mit denen das Antimon verbunden ist, leicht oxydirbar sind. Enthalten schwefelantimonhaltige Substanzen Blei, wie z. B. Bournonit, so wird beim Rösten in der Röhre ein weifses Sublimat gebildet, das zum Theil flüchtig, zum Theil nicht flüchtig ist, und aus antimonsaurem Bleioxyd besteht.

Tellurichte Säure. Dies Sublimat erzeugt sich beim Rösten des Tellurs und der Tellurmetalle, so wie beim Erhitzen der tellurichten Säure und einiger Verbindungen derselben, in der offenen Röhre. Die sich verflüchtigende tellurichte Säure bildet einen weifsen Rauch, der aber weit weniger flüchtig als der der antimonichten Säure ist, und sich daher leicht von ihm unterscheiden lässt, indem er bei der Erhitzung nicht fortgejagt werden kann, sondern zu kleinen farblosen Tropfen schmilzt (S. 417). Enthalten die Tellurmetalle Blei, so bildet sich zwar in gröfserer Entfernung von der untersuchten Substanz ein Sublimat von tellurichter Säure, aber in geringerer Entfernung von derselben entsteht ein Sublimat von tellurichtsaurem Bleioxyd, welches nicht zu Tropfen schmilzt, und das daher für antimonichte Säure gehalten werden könnte.

Aehnlich der tellurichten Säure verflüchtigt sich beim Zutritt der Luft Chlorblei, das auch, wenn es erhitzt wird, wie tellurichte Säure, zu Tropfen schmilzt. Es ist in der offenen Röhre noch flüchtiger als tellurichte Säure.

Wismuthoxyd. Es bildet sich beim Oxydiren in der Röhre von Schwefelwismuth und Wismuthmetallen, aber fast gar nicht beim Oxydiren von Wismuth. Das Sublimat schmilzt, wenn es erhitzt wird, nicht zu farblosen, sondern zu braunen und gelblichen Tropfen, wodurch es sich vom Sublimat der tellurichten Säure unterscheidet. Auch umgiebt sich eine Substanz, die Wismuth enthält, beim Glühen in der Röhre mit geschmolzenem Wismuthoxyd von dunkelgelber Farbe, die beim Abkühlen heller wird. Hierdurch kann das Wismuth von mehreren anderen Metallen leicht unterschieden werden; doch muss man sich hüten bei dieser Probe es mit dem Blei zu verwechseln, dessen Verbindungen, wenn sie auf dieselbe Weise in der offenen Röhre behandelt werden, sich ebenfalls mit einem gelben geschmolzenen Oxyd umgeben, dessen Farbe aber nach der Abkühlung noch blässer ist, als die des geschmolzenen Wismuthoxyds. Uebrigens können beide Metalle in ihren Verbindungen auf eine

weiter unten anzuführende Methode leicht von einander unterschieden werden.

Andere Metalle, als Arsenik, Tellur, Antimon und Wismuth, geben nur, wenn gewisse Verbindungen derselben in der offenen Röhre erhitzt werden, weifse Sublimate. Zu diesen metallischen Verbindungen gehören: Schwefelblei und Selenblei, die weifse Sublimate von schwefelsaurem und selenichtsaurem Bleioxyd geben, welche bei Erhitzung grau werden und schmelzbar sind; so wie überhaupt, wie schon bei mehreren Gelegenheiten oben bemerkt worden ist, Blei in Verbindung mit Metallen oder anderen Substanzen beim Erhitzen in der Röhre Sublimate bildet, wenn diese Metalle durch die Oxydation flüchtige Säuren oder Oxyde bilden; Schwefelzinn, das, weil es etwas flüchtig ist, einen weifsen Rauch von Zinnoxyd giebt, der durchs Erhitzen nicht verflüchtigt werden kann; Molybdänsäure, die, in einer offenen Röhre erhitzt, theils als weifses pulveriges Sublimat, theils in Gestalt von glänzenden, schwach gelblichen Krystallen sich verflüchtigt, während Schwefelmolybdän, auf gleiche Weise erhitzt, kein Sublimat, oder nur eine Spur von sublimirter Molybdänsäure und schweflichte Säure giebt.

Sublimate von nicht weifser Farbe werden durch Oxydation in einer offenen Röhre nicht gebildet, wohl aber können gefärbte Substanzen, die auch beim Ausschluss der Luft beim Erhitzen im Glaskölbchen sublimirt werden, leichter noch in einer offenen Glasröhre verflüchtigt werden. Die meisten Quecksilberverbindungen geben beim Erhitzen in der offenen Röhre ein Sublimat von Quecksilber; Schwefelquecksilber verflüchtigt sich theils unzersetzt, theils giebt es ebenfalls metallisches Quecksilber, welches sich, da es flüchtiger als jenes ist, weiter von der erhitzten Stelle absetzt. Die Chlorverbindungen des Quecksilbers sublimiren sich in der offenen Röhre unzersetzt.

Wie die Fluormetalle durch Erhitzung in einer offenen Glasröhre mit und ohne Phosphorsalz erkannt werden können, ist oben, S. 543, beschrieben worden.

III. Nachdem man die Substanz im Glaskölbchen und in der offenen Röhre geprüft hat, wird ein anderer Theil derselben für sich in der Flamme des Löthrohrs erhitzt. Man beabsichtigt hierbei, sowohl die Schmelzbarkeit der Substanzen zu untersuchen, als auch die Farbenveränderungen zu beobachten, welche einige Substanzen zeigen, oder der Löthrohrflamme beim Er-

hitzen in derselben mittheilen, und endlich auch zu sehen, welche Veränderungen die oxydirende, und welche Veränderungen die reducirende Löthrohrflamme auf die Substanzen ausübt. Nach den verschiedenen Zwecken, die man bei dieser Untersuchung hat, erhitzt man die Substanz in der Löthrohrflamme entweder auf Kohle, oder in der Zange mit Platinspitzen, oder auf Platindraht.

1) Um die Schmelzbarkeit der Substanzen durch die Löthrohrflamme zu untersuchen, legt man diese, wenn sie aus Metällen oder aus leicht reducirbaren Metalloxyden bestehen, oder überhaupt Bestandtheile enthalten, die in der Hitze das Platin angreifen, auf Kohle, und leitet den heifsesten Punkt der Löthrohrflamme darauf. Besteht indessen die Substanz aus Bestandtheilen, welche in der Hitze das Platin nicht angreifen können, so nimmt man, wenn die Substanz eine feste Masse bildet, einen kleinen Splitter davon und setzt diesen in der Zange mit Platinspitzen dem heifsesten Punkte der Löthrohrflamme aus. Dies kann besonders bei kieselsäurehaltigen Substanzen geschehen, die fast alle aus denselben Bestandtheilen, aber in sehr verschiedenen relativen Verhältnissen, bestehen, und dann sehr häufig vorzüglich durch ihre verschiedene Schmelzbarkeit in der Löthrohrflamme von einander unterschieden werden können. Besteht die zu untersuchende Substanz aus kleinen Körnern, so legt man ein Korn auf Kohle, und leitet dann die Löthrohrflamme darauf. Pulverförmige Substanzen knetet man mit Speichel, oder besser, da durch den Natrongehalt des Speichels die Flamme gelb gefärbt werden kann, mit destillirtem Wasser zu einem Brei, und erhitzt etwas davon auf Kohle durch die Löthrohrflamme, wobei es jedoch manchmal schwer ist, die pulverförmige Substanz, wenn sie unschmelzbar oder schwerschmelzbar ist, durch den Luftstrom des Löthrohrs nicht fortzublasen.

Die meisten Metalle schmelzen in der Löthrohrflamme, und werden dann, aufser den sogenannten edlen Metallen, alle durch die äufsere Flamme oxydirt. Von den edlen Metallen schmelzen vor dem Löthrohre Gold und Silber, ohne dadurch verändert zu werden; unschmelzbar vor dem Löthrohre sind Platin, Iridium, Palladium und Rhodium, und auch Osmium, das indessen in der äufseren Flamme sich zu Osmiumsäure oxydirt und als solche sich verflüchtigt. Von den übrigen Metallen, deren Oxyde durch die innere Flamme, besonders mit

Hülfe von Soda, reducirt werden können, sind in der Löthrohrflamme folgende unschmelzbar: Molybdän, Wolfram, Nickel, Kobalt und Eisen. Unter den nicht genannten giebt es zwar noch mehrere unschmelzbare, doch kann man diese durch das Löthrohr nicht im metallischen Zustande erhalten.

Die Schwefelmetalle schmelzen meistentheils bei der Behandlung vor dem Löthrohre auf Kohle; dies geschieht oft auch, wenn die Metalle derselben im oxydirten Zustande nicht schmelzbar sind. Viele von ihnen werden aber sehr bald dabei oxydirt, entwickeln, wie beim Erhitzen in einer offenen Röhre, einen Geruch nach schweflichter Säure, und verwandeln sich in Oxyde (S. 460).

Von den reinen Metalloxyden sind die meisten unschmelzbar. Mehrere von ihnen werden indessen durch die äufsere Flamme höher oxydirt, und durch die innere Flamme in eine niedrigere Oxydationsstufe verwandelt, oder oft auch zu Metall reducirt. Die unschmelzbaren Oxyde sind: Baryterde, deren Hydrat und deren Verbindung mit Kohlensäure schmelzbar sind, aber beim Erhitzen auf Kohle sich unter heftigem Kochen in reine Erde verwandeln, und dann eine unschmelzbare Masse bilden; Strontianerde, deren Hydrat und deren kohlensaure Verbindung ebenfalls erst schmelzen (obgleich die letztere nur an den Kanten, und unter Anschwellung) und dann unschmelzbar werden, aber dabei sehr stark mit einem etwas röthlichen Lichte leuchten; ferner Kalkerde, welche beim Erhitzen ebenfalls stark leuchtet (wenn sie etwas Alkali enthält, so ist dies dem starken Leuchten hinderlich), Talkerde, Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde, welche letztere besonders stark beim Erhitzen leuchtet (enthält sie indessen Alkali, so leuchtet sie nicht), Kieselsäure, Wolframsäure, Chromoxyd, antimonsaure antimonichte Säure, welche indessen in der inneren Flamme zu flüchtiger antimonichter Säure reducirt wird, Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure, Titansäure, Uranoxydoxydul, Uranoxyd, das durch die Löthrohrflamme zu Oxyd-Oxydul reducirt wird, Ceroxydul, das sich beim Erhitzen in Oxyd verwandelt, Ceroxyd, Manganoxyd, das durchs Erhitzen einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Zinkoxyd, welches durch die innere Flamme reducirt und deshalb verflüchtigt wird, Cadmiumoxyd, das ebenfalls durch die innere Flamme und leichter noch als Zinkoxyd reducirt und verflüchtigt wird, Eisenoxyd, das

in der inneren Flamme einen Theil seines Sauerstoffs verliert, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Zinnoxyd, das in der inneren Flamme reducirt werden kann. — Folgende wenige Oxyde sind hingegen im reinen Zustande durch die Löthrohrflamme schmelzbar: Antimonichte Säure, die nach dem Schmelzen sich leicht verflüchtigt, Wismuthoxyd und Bleioxyd, welche beide leicht zu Metall reducirt werden, und Kupferoxyd.

Sehr wichtig ist die Untersuchung auf die Schmelzbarkeit bei den kieselsauren Verbindungen, die in der Natur vorkommen, so wie auch bei anderen Mineralien, da gerade die, welche vorzüglich nur aus sogenannten Erden bestehen und nicht viel von eigentlichen Metalloxyden enthalten, nur hierdurch von einander unterschieden werden. Um die Schmelzbarkeit der Mineralien zu prüfen, legt man am besten einen Splitter davon in die Zange mit Platinspitzen, und erhitzt ihn in der Löthrohrflamme. Von den am häufigsten vorkommenden Mineralien sind darin folgende ganz unschmelzbar: Quarz, Corund, feuerfeste Thone, Thonerde- und Talkerdehydrat, schwefelsaure Thonerde, kohlensaure Kalkerde und Talkerde, so wie kohlensaures Zinkoxyd, Spinell, Pleonast, Gahnit, Olivin, Cerit, Zircon, Cyanit, Andalusit, Staurolith, Phenakit, Leucit, Talk, Pyrophyllit, Apatit, Gehlenit, Anthophyllit, die Turmaline, welche Lithion, oder auch Natron enthalten, Allophan, Cymophan, Gadolinit, der beim Erhitzen eine Feuererscheinung zeigt, Zinnstein, Rutil, Titaneisen, Chromeisen, die in der Natur vorkommenden Oxyde des Eisens, (von denen die letzteren [Titaneisen, Chromeisen und die Oxyde des Eisens] aber nur im Oxydationsfeuer unschmelzbar, im Reductionsfeuer an den Kanten schmelzbar sind), Uranpecherz, Tantalit, Columbit, Yttrotantal, Türkis, Dioptas, Chondrodit, Topas. — Sehr schwer oder nur an den Kanten schmelzbar sind vorzüglich folgende: Feldspath, Albit, Petalit, Oligoklas, Labrador, Anorthit, Nephelin, Tafelspath, die Pyroxene, welche viel Talkerde enthalten, Meerschaum, Speckstein, Glimmer (einige Arten, besonders die, welche im Granite vorkommen), Serpentin, Epidot, der durch die erste Einwirkung der Hitze aufschwillt, Dichroit, Smaragd, Euklas, der durch die Hitze zuerst anschwillt, Titanit, Sodalith, Schwerstein, Schwerspath, Coelestin, Gyps, Flussspath. — Schmelzbar sind:

die Zeolithe, von denen die meisten bei der ersten Einwirkung der Hitze sich aufblähen, Spodumen, der sich ebenfalls aufbläht, Mejonit, der vor dem Schmelzen schäumt, Elaeolith, Amphibol, von denen die meisten während des Schmelzens kochen, die Pyroxene, welche kein Uebermaafs von Talkerde enthalten, Idocras, der unter Aufblähung schmilzt, Granat, Cerin, Orthit, der unter Kochen schmilzt, Wolfram, Boracit, Hydroboracit, Datholith, Botryolith, Kryolith, Glimmer (mehrere Arten, besonders die, welche Lithion enthalten), die Turmaline, welche Kali enthalten, und Axinit, welche letztere unter Aufblähung schmelzen, Amblygonit, Lasurstein, Haüyn, Nosean, Eudialyt, Pyrosmalith.

Von den im Wasser auflöslichen Salzen und salzartigen Verbindungen schmelzen zwar die meisten, wenn man sie auf Kohle der Löthrohrflamme aussetzt, doch werden sie dabei oft von der Kohle zersetzt, und hinterlassen die Base, wenn diese im reinen Zustande unschmelzbar ist, auf Kohle. Die alkalischen Salze ziehen sich nach dem Schmelzen entweder in die Kohle, oder bilden Perlen.

Von den unlöslichen Salzen schmelzen mehrere zu Perlen, die beim Erkalten krystallisiren. Am auffallendsten geschieht dies beim phosphorsauren Bleioxyd, daher dasselbe hierdurch leicht erkannt werden kann (S. 534).

2) Die Farbenveränderungen, welche die Substanzen durch die Einwirkung der Hitze erleiden, entstehen meistentheils dadurch, dass sie zersetzt werden, und dann Körper von einer anderen Farbe bilden. Einige Substanzen erhalten indessen, ohne in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden, in der Hitze eine andere Farbe, als sie in der gewöhnlichen Temperatur besitzen; allmälig verlieren sie dann beim Erkalten die erhaltene Farbe, und nach dem völligen Erkalten sehen sie wieder so aus, wie vor der Erhitzung. Dies giebt ein sicheres Erkennungsmittel für gewisse Substanzen ab. Zu diesen gehören besonders folgende: Zinkoxyd, Titansäure, Pelopsäure und Niobsäure, welche bei der gewöhnlichen Temperatur eine weifse, bei erhöhter Temperatur eine citronengelbe Farbe haben, was zwar bei sehr vielen Substanzen von weifser Farbe aber nicht in dem Grade, wie bei diesen, der Fall ist; Mennige, Quecksilberoxyd, chromsaures Bleioxyd und einige andere chromsaure Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur roth oder gelb sind, bei einer er-

höhten, welche indessen noch nicht so grofs ist, dass sie dadurch zersetzt werden könnten, eine schwarze Farbe haben. Bei vielen Substanzen wird die Farbe, die sie in gewöhnlicher Temperatur haben, durchs Erhitzen dunkler, wie beim Bleioxyd und Wismuthoxyd.

3) Durch die Farbenveränderüngen, welche gewisse Substanzen der Löthrohrflamme mittheilen, kann sehr oft die Gegenwart mancher Körper entdeckt werden. Berzelius hat in seinem Werke weniger auf diese Farbenveränderungen Rücksicht genommen, als Plattner. Viele Substanzen färben, wenn sie mit der Löthrohrflamme behandelt werden, die äufsere Flamme, wenn die Spitze der inneren auf sie gelenkt wird. Es sind nicht nur schmelzbare Körper, welche auf diese Weise die äufsere Löthrohrflamme färben, sondern auch unschmelzbare, obgleich erstere immer eine deutlichere und intensivere Färbung hervorbringen. Bei vielen, namentlich bei den unschmelzbaren und den schwerschmelzbaren Substanzen, und bei solchen, die bei der erhöhten Temperatur das Platin nicht angreifen, kann man den Versuch, die geringere oder gröfsere Schmelzbarkeit zu prüfen, mit dem verbinden, die Farbenveränderungen, die der Flamme mitgetheilt werden, wahrzunehmen. Man klemmt dann einen Splitter der Substanz zwischen die Platinspitzen der Zange. Bei schmelzbaren, oder schon gepulverten, oder auch bei solchen Substanzen, welche durchs Erhitzen stark decrepitiren, wendet man Platindraht an. Man bringt die in einem Agatmörser so fein wie möglich geriebene Masse in das Oehr eines Platindrahtes, indem man entweder dasselbe durch die Löthrohrflamme zum Glühen bringt und dann schnell das Pulver berührt, wodurch sich etwas von demselben an das Platin befestigt, oder indem man, wenn das Pulver am glühenden Drahte nicht haften will, das Oehr mit destillirtem Wasser befeuchtet, und dann dasselbe mit dem Pulver in Berührung bringt. Man muss in diesen Fällen zur Befeuchtung sich nie des Speichels bedienen, der durch seinen Natrongehalt allein eine gelbliche Farbe erzeugen kann. Dasselbe kann auch selbst der Schweifs hervorbringen, wenn man den Platindraht mit schwitzenden Fingern befasst hat. Derselbe muss in diesem Falle durch destillirtes Wasser gereinigt werden. Metallische Substanzen, Schwefelmetalle und andere, die beim Glühen das Platin stark angreifen, werden auf Kohle der Löthrohrflamme ausgesetzt.

Diese Versuche, um die Farbenveränderungen der Flamme

wahrzunehmen, müssen übrigens nicht bei hellem Tageslichte angestellt werden, sondern an einem Orte des Zimmers, wo das Licht durchs Fenster nicht unmittelbar auf die Löthrohrlampe fallen kann.

Manche Körper färben für sich die Flamme des Löthrohrs nicht, wohl aber, wenn man sie entweder in ganzen Stücken oder als Pulver mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet hat, in welchen Fällen man sie entweder in der Zange mit Platinspitzen, oder auf Platindraht behandelt.

Die Farben, welche die verschiedenen Substanzen der äufseren Löthrohrflamme mittheilen, sind folgende:

Gelb. Es sind besonders die Natronverbindungen, welche am ausgezeichnetsten die Eigenschaft besitzen, die äufsere Flamme des Löthrohrs intensiv gelb zu färben, wenn sie mit der Spitze der blauen berührt werden (S. 13). Selbst eine grofse Menge beigemengter anderer Salze, namentlich Kalisalze (S. 14), Lithionsalze (S. 18) und andere, welche für sich die Löthrohrflamme ebenfalls, aber nicht gelb färben, vernichtet die gelbe Farbe nicht.

Roth. Am stärksten wird die äufsere Flamme des Löthrohrs durch Lithionverbindungen roth, und zwar schön carminroth gefärbt (S. 18). Da das Chlorlithium so leicht schmilzt und zugleich flüchtig ist, so ist die rothe Färbung durch dasselbe am stärksten. Kalisalze beeinträchtigen die Färbung nicht, wenigstens nicht sehr bedeutend; wohl aber Natronsalze. Dass auch die Silicate des Lithions, namentlich Lithionglimmer, die rothe Färbung hervorbringen, und dass dieselbe durch Behandlung mit zweifach-schwefelsaurem Kali noch besser hervorgerufen werden kann, ist S. 18 erörtert worden. — Die Strontianerdeverbindungen bringen eine ähnliche, nur im Ganzen weniger intensiv rothe Färbung, wie die Lithionsalze hervor (S. 36). — Auch die Kalkerdeverbindungen erzeugen eine röthliche Färbung der Löthrohrflamme, die indessen sehr oft einen Stich ins Gelbliche hat (S. 41).

Blau. Einige Arsenikverbindungen, namentlich metallisches Arsenik, arsenichte Säure, arseniksaure Salze, wenn ihre Basen keine Färbung der Flamme hervorbringen, und Arsenikmetalle färben die äufsere Flamme, wenn sie mit der Spitze der inneren berührt werden, blau, und oft intensiv blau. — Auch Antimonverbindungen färben auf gleiche Weise die äufsere Löthrohrflamme grünlichblau, aber minder intensiv als die Ar-

senikverbindungen, namentlich thut dies die antimonichte Säure (S. 265), nicht so die antimonsaure antimonichte Säure (S. 274). — Bleiverbindungen, namentlich der Bleibeschlag auf Kohle, ertheilen der äufseren Flamme eine azurblaue Färbung (S. 140). — Auf ähnliche Weise geben die Tellurverbindungen eine blaugrüne (S. 417), die Selenverbindungen eine azurblaue Färbung (S. 427). — Chlorkupfer und auch Bromkupfer färben die äufsere Flamme, jenes azurblau, dieses mehr grünlichblau.

Violett. Es sind besonders die Kalisalze, welche eine violette Färbung der äufseren Löthrohrflamme bewirken (S. 8), die aber leicht durch geringe Mengen von Natron und auch von Lithion zerstört wird (S. 13 und S. 18).

Grün. Eine grüne Färbung der äufseren Löthrohrflamme wird durch Baryterdeverbindungen erzeugt; die Färbung ist indessen eigentlich mehr gelbgrün (S. 30); — ferner durch Kupferoxydverbindungen, namentlich durch die des Oxyds mit Sauerstoffsäuren (S. 162) und auch durch Jodkupfer. Nur wenn das Kupfer mit Substanzen verbunden ist, die Einfluss auf die Färbung haben, wie beim Chlor- und Bromkupfer, so ist die Farbe nicht grün. — Auch borsaure Verbindungen bewirken eine grüne Färbung der äufseren Flamme; nur wenn die Borsäure mit einer sehr starken Base verbunden ist wie im Borax, kommt dieselbe erst beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder durch Mengung mit zweifach-schwefelsaurem Kali zum Vorschein. — Auch phosphorsäurehaltige Verbindungen bringen theils für sich, theils wenn sie mit Schwefelsäure befeuchtet sind, eine grüne Färbung der äufseren Flamme hervor (S. 534). — Endlich ertheilen auch die Molybdänverbindungen der Flamme eine grünliche oder vielmehr gelblichgrüne Färbung.

4) Die Zersetzungen, welche einige Substanzen durch die äufsere, so wie durch die innere Löthrohrflamme erleiden, bestehen vorzüglich darin, dass sie in der äufseren Flamme oxydirt, und die oxydirten Körper in der inneren Flamme wieder reducirt werden. Die Veränderungen, welche durch die äufsere Flamme hervorgebracht werden, gleichen in den meisten Fällen denen, welche die Körper beim Erhitzen in der offenen Glasröhre erleiden. Man oxydirt indessen häufig Substanzen in der äufseren Flamme auf Kohle, um sie nach dieser Zersetzung besser mit Reagentien behandeln zu können. So werden z. B.

Schwefelmetalle und Arsenikmetalle in der äufseren Flamme auf Kohle geröstet, um den Schwefel und das Arsenik als schweflichte und arsenichte Säure von den entstandenen Oxyden zu trennen, was bei den Schwefelmetallen vollständiger gelingt, als bei den Arsenikmetallen. — Die Reduction, welche Substanzen in der inneren Flamme erleiden, geschieht in fast allen Fällen leichter und besser, wenn die Substanz mit Soda gemengt, und dann durch die Löthrohrflamme auf Kohle erhitzt wird. Das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei diesem Verfahren wird weiter unten angeführt werden.

Viele oxydirte Substanzen, welche durch die innere Flamme reducirt werden, geben, durch dieselbe auf Kohle erhitzt, einen Beschlag, der besser auf der Kohle als in einer an beiden Seiten offenen Glasröhre als Sublimat wahrgenommen werden kann. Die Oxyde, welche einen solchen Beschlag geben, werden nämlich durch die innere Flamme reducirt, und wenn nun die reducirten Metalle flüchtig sind, so oxydiren sich die Dämpfe derselben und setzen sich auf der Kohle als Beschlag ab. In vielen Fällen wird, da die Reduction der Oxyde durch einen Zusatz von Soda begünstigt und bisweilen allein durch dieselbe bedingt wird, ein solcher Beschlag noch besser durchs Behandeln der Substanz mit Soda in der inneren Flamme auf Kohle hervorgebracht, wie dies weiter unten erörtert werden wird. Aber ein Beschlag auf Kohle zeigt sich auch, wenn die Verbindungen nur etwas flüchtig sind, und dann wird er sowohl durch die innere, als auch durch die äufsere Flamme hervorgebracht. Dies findet namentlich statt bei den Verbindungen der alkalischen Metalle mit Chlor, Brom und Jod. Auch andere Chlormetalle, wie z. B. Chlorblei und Chlorwismuth geben aus diesen Gründen einen weifsen Beschlag auf Kohle. Mehrere Schwefelmetalle, welche ein wenig flüchtig sind, geben, wenn sie auf Kohle in der inneren Flamme erhitzt werden, einen weifsen Beschlag, der aus schwefelsaurem Oxyd besteht. Dies ist der Fall bei Schwefelblei, Schwefelwismuth und Schwefelzinn (werden aber diese Verbindungen mit Soda behandelt, so ist der Beschlag, wie weiter unten gezeigt werden wird, von anderer Art). Auch die alkalischen Schwefelmetalle geben auf diese Weise einen weifsen Beschlag, der aus schwefelsauren Alkalien besteht. Aber denselben Beschlag geben auch die schwefelsauren Alkalien selbst, wenn sie durch die innere Löthrohrflamme auf

Kohle behandelt werden. Sie reduciren sich zu alkalischen Schwefelmetallen, die wiederum einen weifsen Beschlag von schwefelsauren Alkalien hervorbringen.

IV. Wenn man die Substanzen im Glaskölbchen und in der offenen Röhre, so wie für sich der Einwirkung der Hitze ausgesetzt hat, behandelt man sie mit den drei Reagentien, welche vorzugsweise bei Löthrohruntersuchungen angewandt werden, der Soda, dem Phosphorsalz und dem Borax. Dies geschieht auf Kohle und auch wohl auf Platindraht; in sehr wenigen Fällen gebraucht man dazu ein Platinblech.

1) Behandlung der Substanzen mit Soda. Einige Substanzen geben, wenn sie auf Kohle mit Soda geschmolzen werden, eine Perle, und für diese Substanzen ist dies ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Andere Substanzen lassen sich mit Soda in der äufseren Flamme nur auf Platindraht zusammenschmelzen, und zwar ist dies besonders bei denen der Fall, welche gegen Natron sich wie eine Säure verhalten. Viele Oxyde werden durch Behandlung mit Soda in der inneren Flamme auf Kohle weit leichter reducirt, als dies durch Erhitzen in der inneren Flamme allein geschieht, und diese Oxyde lassen sich dann leicht erkennen, wenn sie auf diese Weise in Metalle verwandelt werden. Andere Stoffe hingegen werden von der Soda weder auf Kohle reducirt, noch schmelzen sie mit derselben auf Platindraht zusammen; es sind dies besonders die Erden und einige wenige der sogenannten eigentlichen Metalloxyde.

a) Substanzen, welche mit Soda auf Kohle zu einer Perle geschmolzen werden können, giebt es nur sehr wenige. Eine klare, farblose Perle wird durch Soda nur mit Kieselsäure gebildet, wie dies schon oben, S. 604, bemerkt worden ist. Aber nicht blofs reine Kieselsäure, sondern auch die Silicate, welche viel Kieselerde enthalten, können mit Soda auf Kohle zu einem Glase zusammengeschmolzen werden (S. 605), weil das kieselsaure Natron eine gewisse Menge von den Basen auflöst, welche die Soda aus dem Silicate abgeschieden hatte. Die Perle, welche hierdurch entsteht, ist indessen nicht immer klar und durchsichtig, sondern wird durch mehrere Metalloxyde gefärbt. Es ist das Zusammenschmelzen zu einer Perle mit Soda ein wichtiges Unterscheidungszeichen bei den in der Natur vorkommenden Silicaten. Von den häufiger vorkommenden kieselsauren Verbindungen schmelzen folgende

mit Soda zu einem klaren Glase zusammen: Quarz, Feldspath, Oligoklas, Albit, Petalit, Spodumen, Leucit, Labrador, Mejonit, Anorthit, Smaragd, die Zeolithe im Allgemeinen und die feuerfesten Thone. Andere Silicate schmelzen zwar ebenfalls mit Soda zu einer Perle, indessen ist diese nicht farblos und klar, sondern meistentheils durch Metalloxyde gefärbt; solche sind: Dioptas, Achmit, Lievrit, Helvin, Axinit, so wie mehrere Arten von Granat und Idocras.

Aufser Kieselsäure ist es besonders noch die Titansäure, welche auf Kohle mit Soda zusammengeschmolzen werden kann; das Glas ist aber undurchsichtig und weifsgrau (S. 287). — Die übrigen Substanzen werden entweder von der Soda gar nicht angegriffen, und bleiben dann auf der Kohle zurück, während die Soda sich in die Kohle zieht, oder sie gehen mit der Soda gemeinschaftlich in die Kohle und werden reducirt.

b) Substanzen, welche auf Platindraht mit Soda in der äufseren Löthrohrflamme zusammengeschmolzen werden können, sind: Kieselsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, antimonichte Säure, Chromoxyd, tellurichte Säure, Titansäure, so wie die Oxyde des Mangans. Die letzteren lösen sich zwar nur in geringer Menge in Soda auf, doch erhält diese schon durch die kleinsten Quantitäten derselben eine grüne Farbe, wodurch das Mangan leichter kannt werden kann (S. 82); die Färbung ist jedoch besser auf Platinblech als auf Platindraht zu sehen. Ferner gehören hierher: Kobaltoxyd, das indessen auch nur in geringer Menge aufgelöst wird, — Bleioxyd und Kupferoxyd, und endlich auch Baryterde (S. 30) und Strontianerde (S. 36), und die Verbindungen derselben mit Säuren (wenn diese nicht gewisse Metallsäuren sind). Die beiden letzteren unterscheiden sich durch diese ihre Auflöslichkeit in Soda wesentlich von den Kalkerdeverbindungen (S. 42). Es ist jedoch zu bemerken, dass auch Flussspath mit wenig Soda zu einer klaren Masse zusammenschmilzt.

Diese Versuche können auch auf Platinblech angestellt werden, auf welchem man noch besser die Auflöslichkeit dieser Substanzen in Soda bemerken kann.

c) Substanzen, welche durch Soda in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle reducirt werden. Einige dieser Oxyde reduciren sich dabei zu Metall, das durch längeres Erhitzen mit der inneren Flamme zum Theil oder ganz verflüch-

tigt werden kann, während des Verflüchtigens aber sich wieder oxydirt, worauf das Oxyd einen Beschlag auf der Kohle bildet, in gröfserer oder geringerer Entfernung von der Stelle, wo die mit Soda gemengte Substanz erhitzt wurde. Andere reducirbare Oxyde, deren Metalle nicht flüchtig sind, werden reducirt, ohne dass sich ein solcher Beschlag bildet; das reducirte Metall kann durch Pulverisirung und Abschlämmung des Theils der Kohle, wo die Reduction geschah, erhalten und dann leicht erkannt werden. Oft können, wie schon oben bemerkt wurde, einige Oxyde durch die blofse innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle zu Metall reducirt werden, aber immer geschieht auch in diesem Falle die Reduction leichter und sicherer, wenn Soda zugleich mit angewandt wird; die meisten reducirbaren Oxyde werden aber nur mit Hülfe von Soda reducirt. Nach der Mengung mit Soda können übrigens auch fast alle Verbindungen der reducirbaren Oxyde durch die Löthrohrflamme reducirt werden, was durch die innere Flamme allein nur selten geschieht, selbst wenn das Oxyd der Verbindung im reinen Zustande sich durch die innere Löthrohrflamme leicht reduciren lässt. Auch die Verbindungen der Metalle der reducirbaren Oxyde mit Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod werden mit Hülfe der Soda auf Kohle zu Metallen reducirt, was ohne Soda durch die Löthrohrflamme allein nicht geschieht; es ist indessen gut, in vielen Fällen die Schwefel- und Selenmetalle in der äufseren Flamme auf Kohle zu rösten, ehe man sie vermittelst Soda reducirt. Gut aber müssen die Arsenikmetalle geröstet werden, wenn die Metalle vom Arsenik getrennt, oxydirt, und dann durch Soda reducirt werden sollen. — Besonders aber ist auch die Anwendung der Soda durchaus nothwendig, wenn leicht reducirbare Metalloxyde in ihren Verbindungen mit unorganischen Säuren zu Metall reducirt werden sollen. Es ist z. B. in vielen Fällen gar nicht möglich, aus schwefelsauren, phosphorsauren, arseniksauren und anderen Metalloxydsalzen die Metalle ohne Zusatz von Soda zu reduciren, weil durch die blofse Anwendung der inneren Flamme, statt reiner Metalle, Schwefel-, Phosphor- und Arsenikmetalle entstehen. Es ist deshalb Anfängern in Löthrohruntersuchungen nicht genug der Gebrauch der Soda bei der Reduction der Metalloxyde, wenn diese aus Verbindungen mit anderen Substanzen reducirt werden sollen, zu empfehlen.

Oxyde, oder Verbindungen derselben, welche

vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden können, deren Metalle aber flüchtig sind, und deshalb einen Beschlag auf der Kohle absetzen. Hierzu gehören folgende: Die Oxyde des Antimons; das reducirte Metall ist spröde, raucht stark bei längerem Erhitzen, und giebt einen weifsen Beschlag; — tellurichte Säure, die einen weifsen Beschlag giebt und die Löthrohrflamme blau färbt; — Zinkoxyd, welches, ohne dass sichtbares metallisches Zink sich bildet, einen weifsen Beschlag giebt, der, so lange er heifs ist, eine gelbliche Farbe hat, beim Erkalten aber weifs wird; wenn die Spitze der äufseren Löthrohrflamme auf den Beschlag gerichtet wird, bleibt er unverändert, wenn aber die innere Flamme auf ihn gerichtet wird, so verschwindet er; — Cadmiumoxyd, welches, ohne sichtbares Metall zu geben, einen braunrothen Beschlag absetzt, dessen Farbe erst beim Erkalten richtig erkannt werden kann; — Wismuthoxyd, welches sich leicht zu metallischen Körnern reduciren lässt, die unter dem Hammer zerspringen und spröde sind; bei fortgesetztem Blasen bildet sich ein dunkelgelber Beschlag auf der Kohle; — Bleioxyd, das sich ebenfalls leicht zu metallischen Körnern reduciren lässt, und bei längerem Blasen einen gelben Beschlag, der Aehnlichkeit mit dem des Wismuths hat, auf der Kohle bildet; man kann indessen das reducirte Blei vom Wismuth dadurch unterscheiden, dass die reducirten Körner sich durch den Hammer ausplatten lassen und nicht spröde sind.

Die meisten von diesen Oxyden geben auch ohne Soda diesen Beschlag auf Kohle, wenn sie durch die innere Flamme erhitzt werden. Aber durch Soda wird die Reduction begünstigt, und daher der Beschlag oft schneller und deutlicher hervorgebracht. Es ist schon oben, S. 786, bemerkt worden, dass der Beschlag, den viele Substanzen auf Kohle hervorbringen, von anderer Art ist, wenn er mit oder ohne Hülfe von Soda hervorgebracht worden ist.

Oxyde und Verbindungen von Oxyden, welche vermittelst Soda auf Kohle durch die innere Löthrohrflamme reducirt werden, deren Metalle aber nicht flüchtig sind, und deshalb keinen Beschlag auf der Kohle absetzen. Zu diesen gehören folgende: Molybdänsäure, Wolframsäure, die Oxyde des Eisens, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Zinnoxyd, Kupferoxyd; ferner Silberoxyd und die Oxyde der sogenannten edlen Me-

talle überhaupt, welche indessen schon durch die blofse Hitze reducirt werden.

Wenn mehrere reducirbare Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz enthalten sind, so erhält man oft Legirungen; in einigen Fällen erhält man indessen auch die reducirten Metalle einzeln. Dies letztere ist besonders der Fall, wenn in einer Substanz Kupferoxyd und Eisenoxyd enthalten sind.

Durch Behandlung vermittelst Soda auf Kohle kann noch auf eine sehr unzweideutige Art Arsenik, selbst die kleinste Spur davon, in arsenichtsauren und in arseniksauren Salzen entdeckt werden, indem sich diese zu Arsenik reduciren, wovon die kleinsten Mengen durch den Geruch zu erkennen sind (S. 372). Ferner kann auf diese Weise der Schwefel in Schwefelmetallen und in schwefelsauren Salzen, so wie das Selen in Selenmetallen, in selensauren und selenichtsauren Salzen entdeckt werden, und zwar nicht nur durch Soda allein, sondern auch vermittelst eines Glases aus Soda und Kieselsäure (S. 461, 487, 423 und 427).

d) Substanzen, welche durch Soda weder auf Platindraht, noch auf Kohle angegriffen werden. Es sind dies vorzüglich folgende: die Oxyde des Urans, des Ceriums, die Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure, Zirconerde, Thorerde, Yttererde, Beryllerde, Thonerde, Talkerde, Kalkerde, so wie die Alkalien, Baryterde und Strontianerde, welche letztere sich beim Erhitzen in die Kohle einziehen. Die Salze der Alkalien kann man von denen der Erden (Baryterde und Strontianerde aber ausgenommen) durch Soda unterscheiden, wenn man sie damit auf Kohle schmelzt; die Erden der Erdsalze bleiben auf der Kohle zurück, während die Alkalien von der Kohle eingesogen werden.

2) Behandlung der Substanzen mit Phosphorsalz. Das Phosphorsalz verwandelt sich durch Schmelzen vermittelst der Löthrohrflamme in metaphosphorsaures Natron, das durch seine überschüssige Säure fast alle Substanzen auflöst. Es ist fast nur die Kieselsäure, welche beim Schmelzen in Phosphorsalz unlöslich ist, oder nur in sehr geringer Menge von demselben aufgelöst wird, wodurch, wie es schon S. 604 angeführt wurde, die Kieselsäure in ihren Verbindungen sehr gut erkannt werden kann. Auch Zinnoxyd ist nur in geringer Menge darin löslich, worauf zum Theil die Anwendung des metallischen Zinns zu Reductionen beruht.

Man behandelt die Substanzen mit Phosphorsalz gewöhnlich auf Kohle, besser aber auf Platindraht, weil man auf diesem die Farbe der erhaltenen Perlen besser beurtheilen kann, und lässt dann sowohl die äufsere, als auch die innere Flamme darauf wirken. In vielen Fällen werden durch beide Flammen verschiedene Erscheinungen hervorgebracht, besonders wenn Metalloxyde der Löthrohrflamme unterworfen werden, die leicht höher oder niedriger oxydirt werden können. Die äufsere Flamme des Löthrohrs oxydirt die Substanzen, und verwandelt niedrigere Oxydationsstufen in höhere; die innere Flamme hingegen verwandelt die höheren Oxydationsstufen in niedrigere, oder reducirt sie zu Metall. Wenn man die Substanzen mit Phosphorsalz in der inneren Flamme behandelt und mit Blasen aufgehört hat, muss die Perle sehr schnell erkaltet werden. Dies geschieht am besten dadurch, dass man vermittelst des Löthrohrs einen kalten Luftstrom auf sie bläst. Bei allmäligem Erkalten findet oft eine geringe Oxydation wieder statt. — Die durch Reduction bewirkten Reactionen können sehr oft leichter als durch langes Blasen mit der inneren Löthrohrflamme dadurch hervorgebracht werden, dass man zu der noch heifsen geschmolzenen Perle ein sehr kleines Stück metallischen Zinns setzt, und dann die Perle auf einen Augenblick noch einmal erhitzt. — Die Oxyde, welche nur schwer reducirt und nicht in eine andere Oxydationsstufe verwandelt werden können, zeigen in bei den Flammen gewöhnlich dieselben Erscheinungen.

Viele Oxyde geben mit Phosphorsalz farblose Perlen, wenn sie in demselben aufgelöst werden; wenn aber eine grofse Menge davon angewandt worden ist, so wird dadurch die Perle nach dem Erkalten sehr oft emailweifs. Viele Metalloxyde geben aber auch, wenn sie mit Phosphorsalz zusammengeschmolzen werden, eine gefärbte Perle, und für diese besonders ist das Phosphorsalz ein vortreffliches Reagens. Die Farbe dieser Perlen ist sehr häufig verschieden, je nachdem sie in der äufseren oder der inneren Flamme behandelt worden sind. Wenn viel von einer solchen Substanz durch das Phosphorsalz aufgelöst worden ist, so ist die Farbe der Perle oft so dunkel, das sie nicht gut erkannt werden kann; sie muss dann, wenn sie noch heifs und flüssig ist, durch die Schenkel einer Zange platt gedrückt werden, ehe sie erstarrt.

Es ist aber freilich sehr schwer, die Farbe einer durch ein Metalloxyd gefärbten Perle richtig zu benennen. Sie hängt auch

oft von der gröfseren oder geringeren Menge der Substanz ab, die in derselben aufgelöst worden ist, und sehr oft auch davon, ob die Perle noch warm, oder schon ganz erkaltet ist. Manche Farben erscheinen auch bei Kerzenlicht anders, als beim Tageslicht, wie z. B. die, welche das Kobaltoxyd den Flüssen mittheilt.

a) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der äufseren Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser entstehen durch: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconerde, die jedoch alle, wenn zu viel von ihnen hinzugesetzt worden ist, dem Glase nach dem Erkalten eine milchweifse Farbe geben; — ferner durch Thonerde, Molybdänsäure, welche indessen eine Perle giebt, die sich oft ins Grünliche zieht, und nur auf Platindraht und nach dem Erkalten farblos erhalten werden kann; — durch Wolframsäure und antimonichte Säure, welche beide jedoch ein mehr ins Gelbe sich ziehendes Glas geben; — so wie durch tellurichte Säure, Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Lanthanoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, von denen die vier letzten, wenn sie in gröfserer Menge hinzugesetzt werden, Perlen geben, die nach der Abkühlung milchweifs sind; — und durch Zinnoxyd, welches sich indessen nur in geringer Menge auflöst.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, Uranoxyd und Kupferoxyd. Letzteres Glas ist bei der Abkühlung mehr blau.

Gelbe Gläser geben: Silberoxyd und Wismuthoxyd, welches letztere ein Glas giebt, das bei der Abkühlung beinahe farblos ist; ferner vanadinichte Säure.

Rothe Gläser geben: Ceroxyd, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Farbe aber beim Erkalten sehr abnimmt. Das letztere Glas ist beim Erkalten mehr gelblich.

Blaues Glas giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Manganoxyd und Didymoxyd.

b) Farben der Phosphorsalzperlen, die in der inneren Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Thorerde, Zirconerde, Thonerde, Tantalsäure, Zink-

oxyd, Cadmiumoxyd, Zinnoxyd, alle wie in der äufseren Flamme; ferner Ceroxyd und Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Molybdänsäure, Chromoxyd, vanadinichte Säure, Uranoxyd und Eisenoxyd, doch nur bei einer gewissen Menge des Oxyds, und bei nicht völligem Erkalten (S. 120).

Rothe Gläser geben: Eisenhaltige Wolframsäure, eisenhaltige antimonichte Säure, eisenhaltige Titansäure, eisenhaltige Pelopsäure, eisenhaltige Niobsäure, Nickeloxyd, welches letztere ein Glas giebt, dessen Farbe beim Erkalten schwächer wird; — eben so Eisenoxyd, wenn das Glas nicht zu wenig Oxyd enthält.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Kupferoxyd und auch Pelopsäure, letztere jedoch mit einem Stich ins Violette (S. 305); die braune Farbe kann jedoch nur auf Kohle leicht hervorgebracht werden.

Blaue Gläser geben: Kobaltoxyd, Wolframsäure und Niobsäure.

Violettes Glas giebt: Titansäure.

Graue Gläser geben: Tellurichte Säure, Wismuthoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd, alle wegen des reducirten Metalles.

3) Behandlung der Substanzen mit Borax. Beim Schmelzen mit Borax werden fast alle Substanzen aufgelöst, doch sind einige darin leichter auflöslich als andere. Man behandelt die Substanzen mit Borax fast immer auf Platindraht, vorzüglich wenn man die Farben der Gläser gehörig beurtheilen will; auf Kohle kann man wenigstens nicht in so kurzer Zeit wie mit Phosphorsalz eine deutliche Perle hervorbringen, weil auf Kohle der Borax sich zuerst ausbreitet, und nur nach längerem Schmelzen mit der zu untersuchenden Substanz eine Kugel bildet. Wenn man Zinn anwendet, so ist es besser, Kohle als Unterlage der Perle zu nehmen. Die Metalloxyde lösen sich zwar meistentheils mit denselben Farben in Borax, wie in Phosphorsalz, auf, doch finden hierbei mehrere Ausnahmen statt, wodurch gerade gewisse Substanzen erkannt werden. Bei der Behandlung der Körper durch Borax entstehen dieselben Verschiedenheiten durch die äufsere und durch die innere Löthrohrflamme, wie bei der Behandlung mit Phosphorsalz. Die Auflösungen einiger Substanzen in Borax haben die Eigenschaft, auch nach dem Abkühlen, klare Gläser zu geben, selbst wenn die

Substanzen in gröſserer Menge darin aufgelöst sind; aber durch Flattern mit der äuſseren Löthrohrflamme werden sie undurchsichtig und emailartig. Durch langes Blasen können die emailartigen Gläser wieder klar geblasen werden. Dies ist für einige Substanzen charakteristisch. Bei der Auflösung der Substanzen in Phosphorsalz findet dies weit seltener statt. Die meisten Oxyde bilden mit dem Borax, wie mit dem Phosphorsalz, farblose Perlen.

a) Farben der Boraxperlen, die in der äuſseren Löthrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Lanthanoxyd, Zirconerde, Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure, Titansäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Silberoxyd, deren Auflösungen in Borax sämmtlich, wenn dieser viel davon enthält, durchs Flattern unklar werden, Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, tellurichte Säure, Wismuthoxyd, antimonichte Säure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Zinnoxyd, welches nur in geringer Menge im Borax auflöslich ist.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd (in der Wärme ist es gelb oder dunkelroth S. 350), und Kupferoxyd (beim Abkühlen mit einem Stich ins Blaue).

Gelbe Gläser geben: Vanadinichte Säure, Uranoxyd und Bleioxyd, dessen Glas bei der Abkühlung beinahe farblos ist.

Rothe Gläser geben: Ceroxyd, dessen Glas unklar geflattert werden kann, Eisenoxyd und Nickeloxyd, deren Gläser alle durchs Erkalten heller und oft sogar farblos werden können.

Blaues Glas giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Manganoxyd und Didymoxyd.

b) Farben der Boraxperlen, die in der inneren Löthrohrflamme behandelt worden sind.

Farblose Gläser geben: Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Beryllerde, Yttererde, Lanthanoxyd, Zirconerde, Tantalsäure, Pelopsäure, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, so wie Thonerde, Thorerde, Kieselsäure, Zinnoxyd, alle wie in der äuſseren Flamme; ferner Ceroxyd, Manganoxyd.

Grüne Gläser geben: Chromoxyd, vanadinichte Säure, Uranoxyd und Eisenoxyd.

Gelbes Glas giebt: Wolframsäure.

Braune oder braunrothe Gläser geben: Molybdänsäure und Kupferoxyd.

Blaues Glas giebt: Kobaltoxyd.

Violette Gläser geben: Titansäure, deren Glas unklar geflattert werden kann, und Niobsäure, deren Perle eigentlich blaulichgrau ist.

Graue Gläser geben: Antimonichte Säure, tellurichte Säure, Nickeloxyd, Wismuthoxyd und Silberoxyd, alle wegen des reducirten Metalles.

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass die Oxyde, die mit dem Phosphorsalz und mit dem Borax gefärbte Perlen bilden, nicht mit einander verwechselt werden können, denn es giebt nicht zwei von ihnen, die mit beiden Reagentien und in der äufseren und inneren Löthrohrflamme dieselben Farben geben. Auch wenn zwei oder selbst mehrere dieser Oxyde in einer zu untersuchenden Substanz vorkommen, so kann die Gegenwart derselben in den meisten Fällen erkannt werden, wenn man die Substanz vermittelst der beiden Reagentien, Phosphorsalz und Borax, den erwähnten vier Versuchen unterwirft.

4) Nur in wenigen Fällen benutzt man, wie dies schon oben, S. 753, erwähnt wurde, aufser den erwähnten Reagentien, noch einige andere, aber nur zur Auffindung gewisser Substanzen. Diese Reagentien sind besonders:

a) Salpetersaure Kobaltauflösung in einem verdünnten, nicht zu concentrirten Zustande. Sie dient zur Auffindung der Thonerde (S. 54) und der Talkerde (S. 48). Um letztere, und die Verbindungen derselben, deutlich blassroth zu färben, wird eine stärkere Hitze erfordert, und dann kann erst beim völligen Erkalten die Farbe richtig beurtheilt werden. Auch Metalloxyde, aber nur solche von weifser Farbe, können oft durch Kobaltauflösung erkannt werden, namentlich Zinkoxyd (S. 99), Zinnoxyd (S. 256), Antimonsäure (S. 274), Titansäure (S. 287), welche grün, blaulichgrün oder gelblichgrün werden. — Wenn man daher ein weifses Pulver, welches sich durchs Erhitzen nicht verändert, seiner Zusammensetzung nach untersuchen will, so ist es anzurathen, wenn man eine nicht zu geringe Menge davon zur Verfügung hat, etwas davon, und zwar vor der Behandlung mit den drei Haupt-

Reagentien, der Einwirkung der Kobaltauflösung zu unterwerfen.

b) Zinn im metallischen Zustande. Werden die Perlen von Borax oder Phosphorsalz im flüssigen Zustande mit Stanniol berührt, oder bringt man zur flüssigen Perle ein sehr kleines Stückchen abgeschabtes Zinn, so erfolgen dadurch Reductionen der Oxyde entweder zu Metall, oder zu niedrigeren Oxydationsstufen, wodurch gewisse Oxyde leicht erkannt werden können. Man beurtheilt das Resultat des Versuchs entweder nach der Berührung der heifsen Perle mit Zinn, oder man bläst, aber nur einen Augenblick, mit der inneren Flamme auf die Perle. Will man eine Boraxperle mit Zinn behandeln, so wählt man Kohle zur Unterlage; eine Phosphorsalzperle kann auch auf Platindraht mit Zinn behandelt werden; sie muss aber im ganz heifsen Zustande vom Platindraht abgestofsen und auf eine in Bereitschaft gehaltene Porcellanschale geworfen werden. Wegen der Leichtflüssigkeit des Phosphorsalzes gelingt bei demselben dies besser als beim Boraxglase.

Da das Zinn nur gewisse Oxyde reducirt und andere nicht, so können nach der Reduction die nicht reducirten erkannt werden. So kann eine sehr kleine Menge von Kobaltoxyd im Nickeloxyd in der Boraxperle aufgefunden werden, wenn letzteres durch Zinn reducirt worden ist; es tritt dann die blaue Farbe des Kobaltoxyds unzweideutig hervor (S. 112). — Eisenoxyd giebt, wenn es in bedeutender Menge in Borax und in Phosphorsalz aufgelöst worden ist, nur durch Reduction vermittelst Zinn eine grüne und farblose Perle (S. 120). Bei der eisenhaltigen Wolframsäure und der eisenhaltigen Titansäure in Phosphorsalz gelöst, verschwindet daher durch Behandlung mit Zinn die rothe Farbe, und man erhält eine blaue und eine violette Perle. Da Uranoxyd in Phosphorsalz aufgelöst in der inneren Flamme, mit oder ohne Zusatz von Zinn, eine dunkelgrüne Perle giebt, so zeichnet es sich dadurch hinreichend vom Eisenoxyd aus. Auch wenn eine Manganverbindung in bedeutender Menge in Borax aufgelöst worden ist, so ist es schwer, dieselbe ohne Hülfe des Zinns in der inneren Flamme farblos zu erhalten. — Wismuthoxyd und antimonichte Säure können in einer Phosphorsalzperle in sehr kleinen Mengen auf keine Weise besser gefunden werden, als dass man sie durch Zinn reducirt; bei der Abkühlung zeigt sich dann eine graue oder schwarze Farbe in der Perle.

Da man nun durch die Anwendung des metallischen Zinns in vielen Fällen Aufklärung über die Anwesenheit mancher Bestandtheile in Stoffen (nachdem man sie in Borax und Phosphorsalz aufgelöst hat) erhalten kann, so muss man jede Substanz bei der Untersuchung, nachdem man sie in den beiden erwähnten Reagentien aufgelöst und die Erscheinungen beobachtet hat, welche sie mit denselben hervorbringen, noch mit Zinn prüfen, das man mit den Perlen in Berührung bringt, die man mit Borax und Phosphorsalz erzeugt hat.

c) Flufsspath im gepulverten Zustande. Nur einige unlösliche oder schwerauflösliche schwefelsaure Salze, schwefelsaure Kalkerde, Strontianerde und Baryterde geben mit dem Flufsspath schmelzbare Doppelverbindungen. Man erkennt sie daher auf die Weise, dass man sie mit Flufsspath mengt, und das Gemenge auf Kohle der Löthrohrflamme unterwirft. Man muss etwas mehr von den schwefelsauren Verbindungen als vom Flufsspath anwenden, und erhält dann eine vollkommen klare farblose Perle, die aber beim Erkalten emailweifs wird. Durch ein gar zu lange anhaltendes Erhitzen, besonders in der inneren Flamme, kann die Perle anschwellen und unschmelzbar werden, wahrscheinlich wohl deshalb, weil die Schwefelsäure der schwefelsauren Verbindungen zersetzt wird. Der Flufsspath schmilzt nur mit diesen schwefelsauren Salzen, und nicht mit anderen Substanzen zu einer Kugel zusammen, und er selbst kann wiederum leicht daran erkannt werden, dass er zu einer Kugel schmilzt, wenn er mit einer der drei genannten schwefelsauren Salze vorher gemengt worden ist. Man hält deshalb auch Gyps als Reagens für Löthrohruntersuchungen vorräthig, der aber aufser mit Fluorcalcium auch mit Fluorstrontium und mit Fluorbaryum auf eben dieselbe Weise auf Kohle zu einer Kugel zusammenschmelzen kann.

Es ist übrigens nicht nöthig, die genannten Substanzen in Pulverform anzuwenden; sie schmelzen auch schon zu einer Kugel zusammen, wenn man kleine Stückchen neben einander auf Kohle erhitzt.

Wenn man eine Substanz, welche möglicher Weise eine der drei Erden oder auch Flufsspath sein kann, zu untersuchen hat, so ist es rathsam, zu versuchen, sie entweder mit Flufsspath oder mit Gyps zusammenzuschmelzen, ehe man anfängt sie durch Soda, Phosphorsalz oder Borax zu behandeln.

d) Kupferoxyd. Wenn man in einer Verbindung einen

Chlor-, Brom-, oder Jodgehalt vermuthet, so behandelt man sie mit Kupferoxyd und Phosphorsalz, wie dies früher erwähnt worden ist (S. 554, 572 und 583).

e) Wenn man durch Soda auf Kohle schwer schmelzbare Oxyde zu einem Metallpulver reducirt hat, das man durch Abschlämmung der Kohle erhält (S. 789), so kann man durch einen kleinen Magnetstab probiren, ob sie demselben folgen; in diesem Fall ist das erhaltene Metallpulver entweder Eisen, Kobalt oder Nickel. Zu diesem Zweck ist es oft nicht einmal nöthig, einen kleinen Magnetstab anzuwenden; es genügt, die Klinge des kleinen Messers, welches man bei allen Löthrohruntersuchungen gebraucht, zu magnetisiren, und mit denselben das metallische Pulver zu probiren.

Aufserdem haben mehrere Silicate die Eigenschaft, magnetisch zu werden, und dem Magnetstabe oder dem magnetischen Messer zu folgen, wenn sie vor dem Löthrohr geschmolzen worden sind. Es ist dies für diese Silicate charakteristisch, und deshalb bei Löthrohrversuchen anzurathen, die eisenhaltigen Silicate, nachdem man ihre Schmelzbarkeit durch die Löthrohrflamme erprobt, auf ihre magnetische Eigenschaften zu prüfen.

Von den in der Natur vorkommenden Silicaten haben besonders folgende diese Eigenschaft:

Magnesiaglimmer (z. B. der grüne von Miask, der nach dem Schmelzen sehr stark magnetisch wird).

Granat, aber nur die sogenannten Kalkeisengranaten ($\dot{C}a^3\dddot{Si} + \ddot{\bar{F}}\dddot{Si}$). Man kann dieselben dadurch bestimmt von den Eisenthongranaten ($\dot{F}e^3\dddot{S} + \ddot{\bar{A}}l\dddot{Si}$) unterscheiden, die nach dem Schmelzen keine magnetische Kugel geben.

Lievrit, der sehr leicht und ruhig zu einer stark magnetischen Kugel schmilzt.

Hornblende und Augit; die schwarzen Abänderungen derselben, aber nicht alle, schmelzen zu einer magnetischen Kugel.

Auch unter den Eisensilicaten der Schlacken finden sich mehrere, welche nach dem Schmelzen vor dem Löthrohr magnetisch werden.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die in Wasser löslich sind, und nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metalle verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter den folgenden befinden.

Basen:

1. Kali.
2. Natron.
3. Ammoniak.
4. Baryterde.
5. Strontianerde.
6. Kalkerde.
7. Talkerde.
8. Thonerde.
9. Manganoxydul.
10. Zinkoxyd.
11. Kobaltoxyd.
12. Nickeloxyd.
13. Eisenoxydul.
14. Eisenoxyd.
15. Cadmiumoxyd.
16. Bleioxyd.
17. Wismuthoxyd.
18. Kupferoxyd.
19. Silberoxyd.
20. Quecksilberoxydul.
21. Quecksilberoxyd.
22. Goldoxyd.
23. Zinnoxydul.
24. Zinnoxyd.
25. Antimonoxyd (antimonichte Säure).

Säuren und nicht metallische Körper.

1. Schwefelsäure.
2. Salpetersäure.
3. Phosphorsäure.
4. Arseniksäure.
5. Borsäure.
6. Kohlensäure;

oder

7. Chlor
8. Schwefel

} welche in den zu untersuchenden Substanzen mit einem Metalle der genannten Basen verbunden sind.

Wenn man zur Untersuchung auf nassem Wege einer gegebenen Substanz schreitet, so muss man zuerst prüfen, ob die

zu untersuchende Substanz ganz, theilweise oder gar nicht vom Wasser aufgelöst wird. Aus der später folgenden Anleitung für die Untersuchung der im Wasser nicht löslichen Substanzen wird sich ergeben, dass die qualitative Analyse von Substanzen, welche im Wasser leicht auflöslich sind, in vielen Theilen weit einfacher und leichter ist, als die von im Wasser unlöslichen Substanzen.

Man überzeugt sich sehr leicht von der Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit der zu untersuchenden Substanz im Wasser, wenn man etwas von derselben, ungefähr ein Gramm, in einem Reagensglase erst mit destillirtem Wasser schüttelt, und wenn dadurch keine vollständige Auflösung erfolgt, das Ganze durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe erwärmt. Erfolgt auch dann noch nicht eine vollständige oder wenigstens sehr merkliche Auflösung der zu untersuchenden Substanz, so filtrirt man etwas von dem Wasser, womit sie geschüttelt und erwärmt worden ist, und verdampft einige Tropfen davon vorsichtig auf einem Platinblech über der Flamme einer kleinen Spirituslampe. Erhält man dadurch einen starken Rückstand, so ist die Substanz theilweise in Wasser löslich; erhält man keinen Rückstand, so ist sie darin unauflöslich.

Bisweilen erhält man auf dem Platinblech einen geringen Rückstand. In diesem Fall war entweder in der Substanz ein im Wasser sehr schwerlöslicher, aber nicht vollkommen unlöslicher Bestandtheil, oder die zu untersuchende Substanz ist im Wasser unlöslich, aber nicht von einem hohen Grade von Reinheit.

Ist die Substanz sehr schwerlöslich, wie z. B. schwefelsaure Kalkerde, so begeht man keinen Fehler, wenn man das, was sich aufgelöst hat, wie eine in Wasser lösliche Verbindung, oder die Substanz wie eine in Wasser und in Säuren schwerlösliche nach den gegebenen Anleitungen untersucht.

Für die, welche noch nicht geübt in qualitativen chemischen Untersuchungen sind, ist mehr der zweite Umstand, nämlich die nicht völlige Reinheit der zu untersuchenden Substanzen, häufiger eine Ursache zu Täuschungen, da man erst durch Uebung unterscheiden lernt, welche Bestandtheile in einer gegebenen Substanz wesentliche sind, und welche wohl nur als Verunreinigung einen unwesentlichen, nur in geringer Menge vorhandenen Gemengtheil ausmachen.

Wer sich in qualitativen chemischen Untersuchungen zu seiner eigenen Belehrung üben will, muss zuerst zu seinen Ver-

suchen solche Substanzen wählen, von denen er weiſs, dass sie eine einfachere Zusammensetzung haben, und erst später zu solchen, die weniger einfach zusammengesetzt sind, übergehen. Eine lange Erfahrung hat gelehrt, dass dies der zweckmäſsigste Anfang für diejenigen ist, die noch unerfahren in chemischen Untersuchungen sind. Es wird für diese nicht schwer sein, Substanzen von der angeführten Beschaffenheit zu erlangen, deren Zusammensetzung ihnen indessen unbekannt ist.

Es sollen daher in diesem und den folgenden zwei Abschnitten Anleitungen gegeben werden, wie die Bestandtheile von Verbindungen aufzufinden sind, die nur aus einer Base und einer Säure, oder aus einem Metall und einem nicht metallischen Körper bestehen; es sollen ferner die Bestandtheile dieser Verbindungen zu denen gehören, die häufiger vorkommen und nicht zu den seltenen zu rechnen sind. Da es aber, wie schon oben bemerkt wurde, leichter ist, die Zusammensetzung von in Wasser auflöslichen Verbindungen zu ermitteln, so ist endlich bei der Anleitung in diesem Abschnitt angenommen worden, dass die gegebene Substanz auflöslich in Wasser sei.

Wenn man die S. 800 angeführten Basen und Säuren übersieht, so werden die, welche schon einige Kenntnisse in der Chemie erlangt haben, leicht einsehen, dass nicht alle der genannten Basen mit allen den angeführten Säuren, oder die Metalle der ersteren nicht mit den nicht metallischen Substanzen, welche bei den Säuren angeführt sind, in auflöslichen Verbindungen vorkommen können.

Mit der Schwefelsäure bilden folgende Basen unlösliche, oder doch wenigstens sehr schwer lösliche Verbindungen, und können daher in den gegebenen Substanzen nicht zugegen sein: die Baryterde, die Strontianerde, die Kalkerde, das Bleioxyd und das Quecksilberoxydul. Durch Wasser werden zersetzt, indem durch dasselbe basische Salze niedergeschlagen werden, die Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wismuthoxyd, dem Quecksilberoxyd und Antimonoxyd. Unlöslich oder fast unlöslich in Schwefelsäure ist Goldoxyd. Die übrigen Basen bilden mit Schwefelsäure auflösliche Verbindungen (wenigstens im neutralen Zustande, indem einige basische Verbindundungen unlöslich sein können); einige von ihnen, wie z. B. das schwefelsaure Silberoxyd, sind zwar nicht sehr leicht löslich, doch nicht in einem solchen Grade, dass man sie zu den sehr schwer löslichen Salzen rechnen könnte.

Mit der Salpetersäure geben fast alle oben erwähnten Basen auflösliche Verbindungen, wenigstens im neutralen Zustande (unlöslich oder schwerlöslich sind einige wenige basischsalpetersauren Salze). Nicht löslich in Salpetersäure sind das Zinnoxyd und das Antimonoxyd. Durch Wasser zersetzt werden die Verbindungen der Salpetersäure mit Wismuthoxyd, und selbst die mit Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd. Unlöslich in Salpetersäure ist Goldoxyd.

Die Phosphorsäure und die Arseniksäure bilden eigentlich nur mit den Alkalien in Wasser auflösliche Salze; die Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind wenigstens im neutralen und im basischen Zustande unlöslich, und nur durch freie Säure löslich; nur eine Submodification der Phosphorsäure (Metaphosphorsäure) kann auch mit den Alkalien Salze bilden, die in Wasser und auch selbst in Säuren unlöslich sind (S. 513).

Die Verbindungen der Borsäure mit den Alkalien sind auflöslich; die mit den Erden und den Metalloxyden meistentheils nur schwerlöslich, nicht unlöslich.

Die Kohlensäure bildet ebenfalls nur mit den Alkalien auflösliche Verbindungen; mit den Erden und Metalloxyden sind dieselben unlöslich.

Das Chlor bildet mit den meisten Metallen der oben erwähnten Basen auflösliche Verbindungen; unlöslich sind die Verbindung desselben mit Silber und die mit Quecksilber, die dem Quecksilberoxydul entspricht; schwerlöslich ist die mit Blei. Die Oxyde dieser Metalle können daher auch nicht aufgelöst im Wasser bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure bestehen. Die Verbindungen des Chlors mit Wismuth und mit Antimon werden durch Wasser zersetzt, und nur durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder von anderen Säuren darin auflöslich gemacht. Auch die Verbindung des Chlors mit dem Zinn, die dem Zinnoxydul entspricht, giebt in den häufigsten Fällen mit Wasser eine milchichte Auflösung, die indessen gewöhnlich durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure klar wird (S. 240).

Nur mit den Metallen der Alkalien bildet der Schwefel in Wasser lösliche Verbindungen; die des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden, namentlich mit dem Baryum und dem Strontium, sind in Wasser schwerlöslich, werden aber durch dasselbe zersetzt (S. 438). Die Verbindungen mit den eigentlichen Metallen sind in Wasser unlöslich.

Die Untersuchung, die man bei allen qualitativen Analysen eingeschlagen hat, zerfällt wesentlich in zwei Theile. Man sucht zuerst die Basen und dann die Säuren zu finden, oder umgekehrt. Die Untersuchung, um die Basen zu finden, gründet sich vorzüglich auf das verschiedene Verhalten derselben gegen Schwefelwasserstoff.

---

1) Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.

A. Man macht einen Theil der concentrirten Auflösung der zu untersuchenden Substanz im Wasser etwas sauer. Am besten geschieht dies durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure; nur wenn Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd und auch Wismuthoxyd vorhanden ist (was man daran erkennen kann, dass dann beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure zu einem Theil der Auflösung ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu der Auflösung setzt man so viel mit Schwefelwasserstoff so stark wie möglich gesättigtes Wasser hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Entsteht dadurch keine Fällung, so ist die Base eine von Nro. 1. bis Nro. 13. (S. 800), entsteht hingegen eine Fällung, so gehört sie zu den Basen von Nro. 14. bis Nro. 25.; und sie ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd.

Ist die, durch Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von Nro. 16. bis 22., also entweder Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd oder Goldoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man setzt zu einem kleinen Theil der aufgelösten Verbindung Ammoniak. Wird sie davon intensiv blau gefärbt, ohne dass, wenn ein Uebermaafs von Ammoniak hinzugefügt worden ist, eine bleibende Fällung entsteht, so ist die Base Kupferoxyd.

Man verdünnt einen Theil der sehr concentrirten Auflösung der Verbindung, nachdem zu ihr einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden sind, mit Wasser. Entsteht dadurch eine milchichte Trübung und ein weifser Niederschlag, welcher in keinem Uebermaafs von hinzugesetztem Wasser aufgelöst wird, so ist die Base Wismuthoxyd.

Man setzt zu einem Theil der Auflösung einen oder einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch Verdünnung mit vielem Wasser nicht verschwindet, so ist die Base entweder Silberoxyd oder Quecksilberoxydul. Diese beiden Basen unterscheidet man durch folgende Versuche:

Zu einem Theil der Auflösung der Verbindung setzt man einen oder höchstens einige Tropfen Ammoniak. Entsteht dadurch ein intensiv schwarzer Niederschlag, der durch kein Uebermaafs von hinzugefügtem Ammoniak wieder aufgelöst, sondern nur dadurch minder schwarz gefärbt wird, oder entsteht durch Ammoniak, wenn die Auflösung sehr sauer ist, ein grauer im Uebermaafs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxydul.

Entsteht hingegen in der Auflösung durch einen oder höchstens einige Tropfen Ammoniak ein brauner Niederschlag, der durch einen etwas gröfseren Zusatz von Ammoniak leicht verschwindet, oder entsteht in der Auflösung, besonders wenn sie sauer ist, durch Ammoniak kein Niederschlag, so ist die Base Silberoxyd.

Man setzt zu einem Theil der nicht angesäuerten Auflösung eine Auflösung von Kalihydrat im Uebermaafs. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Quecksilberoxyd.

Man setzt zu einem Theil der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Entsteht dadurch ein brauner Niederschlag, der, wenn er sich abgesetzt hat, sich als metallisches Gold zu erkennen giebt, so ist die Base Goldoxyd.

Man setzt zu der aufgelösten Verbindung etwas verdünnte Schwefelsäure, oder die Auflösung eines schwefelsauren Salzes. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base Bleioxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung milchicht weifs, so ist die Base Eisenoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung gelb, so ist die Base entweder Zinnoxyd oder Cadmiumoxyd. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theil der Auflösung setzt man Schwefelammonium (ist die Auflösung sauer, so muss sie vorher durch Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, unlöslich in jedem Uebermaafs von Schwefelammonium, so ist die Base Cadmiumoxyd.

Entsteht, wenn man zu einem Theil der Auflösung (ist sie sauer, so muss sie durch Ammoniak neutralisirt werden) Schwefelammonium setzt, ein gelber Niederschlag, der sich im Uebermaafs von hinzugesetztem Schwefelammonium, besonders beim Erwärmen, wieder auflöst, so ist die Base Zinnoxyd.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung dunkelbraun, so ist die Base Zinnoxydul.

Ist die mit Schwefelwasserstoffwasser entstandene Fällung oranienroth, so ist die Base Antimonoxyd. (Da bisweilen bei kleinen Mengen die rothe Farbe des Niederschlags nicht recht deutlich erkannt werden kann, so bestätigt man am besten sogleich die Gegenwart des Antimons in einer sehr kleinen Menge der zu untersuchenden Substanz oder des erhaltenen Schwefelmetalls durch das Löthrohr (S. 264)).

B. Giebt die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser, ist also die Base nicht eine von Nro. 14. bis Nro. 25., so setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Schwefelammonium (ist die Auflösung sauer, so muss sie vorher mit Ammoniak neutralisirt werden). Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base eine von Nro. 8. bis Nro. 13., und gehört nicht zu denen von Nro. 1. bis Nro. 7.; sie ist also entweder Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd oder Eisenoxydul.

Ist die durch Schwefelammonium entstandene Fällung schwarz, so ist die Base eine von Nro. 11. bis Nro. 13. Um diese drei Basen, Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Eisenoxydul, von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu einem Theil der Auflösung setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein Niederschlag, der zuerst fast weifs ist, später grün, und end-

lich auf der Oberfläche braunroth wird, so ist die Base Eisenoxydul.

Ist er schmutzig-roth, so ist die Base Kobaltoxyd.

Ist er hellgrün, so ist die Base Nickeloxyd.

Ist die in der aufgelösten Verbindung durch Schwefelammonium entstandene Fällung fleischroth, so ist die Base Manganoxydul.

Ist die Fällung hingegen weifs, so ist die Base Zinkoxyd oder Thonerde. Um diese beiden Basen von einander zu unterscheiden, macht man folgenden Versuch:

Zu einem Theil der Auflösung setzt man Ammoniak. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der durch ein Uebermaafs von hinzugesetztem Ammoniak verschwindet, so ist die Base des Salzes Zinkoxyd.

Entsteht dadurch ein Niederschlag, der im Uebermaafs von Ammoniak nicht löslich ist, so ist die Base Thonerde.

C. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelammonium Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von Nro. 8. bis Nro. 25., sondern zu denen von Nro. 1. bis Nro. 7., und ist also Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Talkerde. Man setzt zu einem Theil der neutralen Auflösung der Verbindung eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Base eine von Nro. 4. bis Nro. 7., und gehört nicht zu denen von Nro. 1. bis Nro. 3.

Um die vier Basen von Nro. 4. bis Nro. 7., Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der neutralen Auflösung der Verbindung Ammoniak im Ueberschuss. Entsteht dadurch ein weifser, flockiger Niederschlag, so ist die Base Talkerde. (Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass, wenn die Auflösung nicht neutral, sondern sauer ist, oder wenn sie ammoniakalische Salze enthält, kein Niederschlag durch Ammoniak entsteht, wenn auch die Base Talkerde ist (S. 44.)).

Um die drei Basen, Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, die aus der neutralen Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Auflösung eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Entsteht dadurch so-

gleich ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde; entsteht ein Niederschlag erst nach einiger Zeit, so ist die Base Strontianerde. Entsteht dadurch indessen kein Niederschlag, so ist die Base Kalkerde.

Um die beiden Basen Baryterde und Strontianerde sicherer noch von einander zu unterscheiden, setzt man zu der Auflösung des Salzes Kieselfluorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein Niederschlag, so ist die Base Baryterde; entsteht keiner, so ist sie Strontianerde. Oder man setzt zur neutralen Auflösung eine Auflösung von chromsaurer Strontianerde, wodurch nur Baryterde als chromsaure Baryterde, nicht aber Strontianerde gefällt wird.

D. Giebt weder die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Substanz mit Schwefelwasserstoffwasser, noch die neutrale mit Schwefelammonium und mit kohlensaurem Kali oder Natron Niederschläge, so gehört die Base nicht zu denen von Nro. 4. bis Nro. 25., sondern zu denen von Nro. 1. bis Nro. 3.; sie ist also Kali, Natron oder Ammoniak.

Um diese drei Basen von einander zu unterscheiden, setzt man zu der concentrirten Auflösung der Verbindung eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat. Entsteht dadurch ein ammoniakalischer Geruch, und bilden sich um einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab, wenn er über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird, weiſse Nebel, so ist die Base Ammoniak.

Ist dies nicht der Fall, so setzt man zu einem Theil der concentrirten Auflösung eine Auflösung von Platinchlorid und darauf Alkohol. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Base Kali; entsteht kein Niederschlag, so ist sie Natron.

2) Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.

A. Man setzt zu einem Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung Chlorwasserstoffsäure. Entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Säure Kohlensäure, oder es ist auch Schwefel in der Auflösung mit einem Metall der oben genannten Basen verbunden.

Hat das mit Brausen aus der Flüssigkeit entweichende Gas den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist in der Auflösung ein Schwefelmetall; ist das mit Brausen entweichende Gas hingegen geruchlos, so ist die Säure der Verbindung Kohlensäure

B. Entsteht durch Chlorwasserstoffsäure kein Brausen, so setzt man zu der neutralen concentrirten Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die Säure entweder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Zu dem durch Chlorbaryum in der neutralen Auflösung entstandenen Niederschlag setzt man etwas von einer freien Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure. Bleibt der Niederschlag unverändert, so ist die Säure der Verbindung Schwefelsäure; löst sich hingegen der Niederschlag in der freien Säure und dem nachher hinzugesetzten Wasser auf, so ist die Säure Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borsäure. Um diese von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Man übergiefst einen Theil der gepulverten Verbindung in einem Platintiegel, oder einem Porcellantiegel, oder in einer kleinen Porcellanschale mit einem oder einigen Tropfen Schwefelsäure, setzt darauf Alkohol hinzu, und zündet diesen an. Brennt er mit einer grünlichen Flamme, so ist die Säure Borsäure. — Oder man setzt zu einem kleinen Theil der Auflösung der Verbindung Chlorwasserstoffsäure, und taucht dann in dieselbe einen Streifen Curcumapapier. Erscheint dasselbe nach dem Trocknen braun gefärbt, so lässt sich ebenfalls die Gegenwart der Borsäure durch diese Reaction mit Sicherheit erkennen.

Ist Borsäure nicht vorhanden, so macht man einen nicht zu geringen Theil der Auflösung der Verbindung mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, etwas sauer, setzt darauf eine Auflösung von schweflichter Säure in Wasser hinzu, und erwärmt so lange, bis der Geruch nach schweflichter Säure vollkommen verschwunden ist. Fügt man darauf Schwefelwasserstoffwasser hinzu, und entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, so ist die Säure Arseniksäure.

Geschieht dies nicht, und hat man sich auch überzeugt, dass nicht Borsäure vorhanden ist, so ist die Säure der Verbindung Phosphorsäure.

C. Hat man sich durch die beschriebenen Versuche überzeugt, dass in der Substanz weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure oder Phosphorsäure, noch auch Schwefel vorhanden sind, so setzt man zu einem Theil der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist, so ist Chlor mit einem Metall der oben genannten 25 Basen verbunden.

D. Hat man gefunden, dass weder Kohlensäure, Schwefelsäure, Borsäure, Arseniksäure oder Phosphorsäure, noch auch Schwefel und Chlor vorhanden sind, so vermischt man einen Theil der Auflösung mit ungefähr einem gleichen Volumen von concentrirter Schwefelsäure, und fügt darauf, nachdem das Ganze erkaltet ist, etwas von einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu. Entsteht dadurch eine dunkelschwarze Färbung der Flüssigkeit, so ist die Säure Salpetersäure.

Wenn man auf die beschriebene Weise die Base und die Säure der Verbindung gefunden zu haben glaubt, so ist es durchaus nothwendig, dass man sich durch fernere Versuche von der Richtigkeit des gefundenen Resultats überzeugt. Man prüfe daher in der Auflösung die Base und die Säure mit mehreren von den Reagentien, deren Verhalten zu jenen in der ersten Abtheilung dieses Bandes angegeben worden ist, und wähle besonders diejenigen, durch welche die gefundenen Stoffe sich entschieden von anderen ihnen ähnlichen unterscheiden; diese Reagentien sind am Ende immer besonders bei dem Verhalten der Körper gegen die Reagentien überhaupt hervorgehoben worden. Nur erst, wenn auch diese Versuche das gefundene Resultat bestätigen, kann man von der Richtigkeit desselben überzeugt sein. Dies gilt von den qualitativen Untersuchungen aller Substanzen überhaupt. Für Anfänger treten hierbei oft, wie schon oben bemerkt wurde, einige Schwierigkeiten ein, wenn die gegebenen Substanzen nicht rein, sondern mit geringen Mengen anderer Stoffe verunreinigt sind, wodurch das Verhalten der Reagentien etwas verändert werden kann.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die im Wasser ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, hingegen in Säuren sich auflösen lassen, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metall verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die Seite 800 aufgeführt worden sind.

Zu diesen Verbindungen gehört eine grofse Anzahl von Salzen, namentlich fast alle neutralen Salze, welche die Phosphorsäure, die Arseniksäure, die Kohlensäure, und auch die Borsäure mit den Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also mit den Basen von Nro. 4. bis Nro. 25., bilden; denn nur bei einem Ueberschuss von Säure lösen sich diese Verbindungen auf. Wenn man daher in einer unlöslichen salzartigen Verbindung, die nur eine Base enthält, eine Erde oder ein Metalloxyd gefunden hat, die zu denen von Nro. 4. bis Nro. 25. gehören, so können diese nicht an die genannten Säuren, sondern nur an Schwefelsäure oder an Salpetersäure, oder ihre Metalle an Chlor gebunden sein. Es muss hierbei bemerkt werden, was zwar schon oft bemerkt worden ist (S. 615), dass die Borsäure nur in Wasser schwerlösliche, nicht unlösliche, Verbindungen mit den Erden und anderen Metalloxyden bildet.

Es gehören ferner hierzu die reinen Erden und Metalloxyde, besonders die von Nro. 6. bis Nro. 25., wenn sie nicht mit Säuren verbunden sind. Auch selbst Nro. 4. und Nro. 5., Baryterde und Strontianerde, können noch hierher gerechnet werden, da sie wenigstens in kaltem Wasser schwerlöslich sind.

Hat man gefunden, dass die zu untersuchende Verbindung in Wasser, selbst wenn sie damit gekocht worden ist, ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich ist, so giefst man das

Wasser ab, und sucht sie durch eine Säure aufzulösen. In den meisten Fällen eignet sich hierzu am besten Chlorwasserstoffsäure. Die meisten der in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in Chlorwasserstoffsäure auf, besonders wenn sie damit etwas erwärmt werden

Es ist zweckmäfsig, die Chlorwasserstoffsäure mit einer gleichen Menge von Wasser zu verdünnen, und keinen unnöthigen Ueberschuss der Säure anzuwenden. Bei einigen Salzen, namentlich bei denen, welche Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd zur Base haben, muss Salpetersäure statt Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung angewandt werden.

Zu den in Wasser unlöslichen Verbindungen gehören ferner die des Schwefels mit den Metallen der Basen von Nro. 9. bis Nro. 25., so wie mit den Metallen einiger Erden. Obgleich, wie schon S. 442 bemerkt worden ist, die meisten von diesen Schwefelmetallen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, besonders beim Erhitzen, auflöslich sind, so wählt man doch statt jener Säure Salpetersäure oder Königswasser, oder besser noch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali zur Auflösung derselben. Es ist einleuchtend, dass die Schwefelverbindungen sich nicht unzersetzt in diesen Säuren auflösen; es oxydirt sich der Schwefel theils zu Schwefelsäure, und diese Säure findet sich dann in der sauren Flüssigkeit, theils scheidet sich derselbe als reiner Schwefel ab, der freilich im Anfange nicht die ihm eigenthümliche gelbe Farbe besitzt (S. 440). Man digerirt die Schwefelmetalle am besten im gepulverten Zustande mit den genannten Säuren, und kocht sie damit so lange, bis man sich überzeugt hat, dass das Ungelöste nur aus mehr oder minder reinem Schwefel besteht. Schwefelblei bildet zwar nach Behandlung mit Salpetersäure schwefelsaures Bleioxyd, das oft zuerst milchicht in der salpetersauren Auflösung suspendirt ist, und mit dem abgeschiedenen Schwefel ungelöst bleibt; es wird indessen eine hinreichende Menge von Blei als salpetersaures Bleioxyd aufgelöst, um einen sicheren Beweis von der Gegenwart des Bleis in der Auflösung vermittelst Schwefelsäure zu geben. Hat man aber Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure mit chlorsaurem Kali zur Oxydation des Schwefelbleis angewandt, so scheidet sich mit dem schwefelsauren Bleioxyd auch so viel Chlorblei aus, dass die filtrirte Flüssigkeit oft keine deutliche Fällung mit Schwefelsäure hervorbringt. Schwefelquecksilber widersteht der Zersetzung

durch Salpetersäure; deshalb wendet man statt dieser Säure Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali an, wenn man sieht, dass bei der Behandlung mit Salpetersäure die zu untersuchenden Substanzen sich nicht oder doch sehr schwer zersetzen, oder wenn durch Salpetersäure aufser Schwefel noch andere mehr oder weniger unlösliche Stoffe sich ausscheiden, wie dies der Fall ist, wenn Schwefelzinn oder Schwefelantimon zersetzt werden sollen.

Von den Verbindungen der Schwefelsäure und der Salpetersäure mit den oben angeführten Basen sind die meisten in Wasser auflöslich (mit Ausnahmen, die schon S. 803 angeführt worden sind). Es giebt indessen mehrere Metalloxyde, welche zwar mit jenen Säuren neutrale auflösliche Salze bilden, die jedoch im basischen Zustande unlöslich in Wasser sein können, sich aber in einer Säure lösen.

1) Gang der Analyse, um die Base oder das Metall zu finden.

A. Die mit Wasser verdünnte saure Auflösung des in Wasser unlöslichen Salzes wird zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so gehört die Base zu denen von Nro. 14. bis Nro. 25., und ist entweder Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd oder Antimonoxyd. Um diese von einander zu unterscheiden, befolgt man die Anleitung, welche S. 804 bis S. 808 gegeben worden ist. Hierbei ist zu bemerken, dass, wenn Arseniksäure in dem unlöslichen Salze enthalten ist, auch diese aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt wird, indessen doch besonders erst, wenn die Auflösung mit schweflichter Säure behandelt worden ist. Es ist daher in den meisten Fällen leicht, durch Schwefelwasserstoffgas das aus der sauren Auflösung fällbare Metalloxyd früher zu fällen, als die Arseniksäure. Die Arseniksäure wird durch Schwefelwasserstoffgas erst nach längerer Zeit und nur beim Erhitzen schneller gefällt (S. 383); die basischen Oxyde hingegen werden früher und mit der Farbe niedergeschlagen, welche den ihnen entsprechenden Schwefelmetallen eigenthümlich ist, so dass man

diese gefällten Schwefelmetalle schnell filtriren, und dann die filtrirte Flüssigkeit, die stark nach Schwefelwasserstoffgas riechen muss, stehen lassen und aufkochen kann, um zu sehen, ob dadurch noch nach längerer Zeit ein Niederschlag von Schwefelarsenik bewirkt wird. Zur Bestätigung muss man dann nie unterlassen, das unlösliche Salz auf Arseniksäure durch das Löthrohr, auf die Weise, wie es oben, S. 387, angegeben worden ist, zu prüfen.

B. Entsteht in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffwasser, gehört also die Base nicht zu denen von Nro. 14 bis Nro. 25, so übersättigt man die saure Auflösung durch Ammoniak, und setzt dann Schwefelammonium hinzu. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, oder ist schon bei Uebersättigung der Auflösung durch Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der durch Hinzufügung von Schwefelammonium schwarz wird, so gehört die Base zu denen von Nro. 11 bis Nro. 13, und ist entweder Eisenoxydul, Nickeloxyd oder Kobaltoxyd. Um zu sehen, welche von diesen Basen im Salze enthalten sei, prüft man kleine Quantitäten des festen Salzes vor dem Löthrohr, wodurch besonders Kobaltoxyd leicht entdeckt wird (S. 105), Eisenoxydul und Nickeloxyd sich jedoch etwas schwerer unterscheiden lassen. Hat man hinsichtlich dieser beiden Oxyde durch das Löthrohr kein sicheres Resultat erhalten, so prüft man etwas von der sauren Auflösung des Salzes durch Kaliumeisencyanidauflösung (S. 111 und S. 118).

Hat der durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag eine fleischrothe, also die dem Schwefelmangan eigenthümliche Farbe, oder ist schon durch die Uebersättigung mit Ammoniak ein Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelammonium jene fleischrothe Farbe erhält, so ist die Base des Salzes Manganoxydul. Es ist schon oben S. 81 bemerkt worden, dass diese fleischrothe Farbe des Schwefelmangans durch sehr kleine Mengen anderer Schwefelmetalle, besonders solcher, die eine schwarze Farbe haben, wie Schwefeleisen, nicht deutlich erscheinen kann.

Ist hingegen durch Uebersättigung der sauren Flüssigkeit des Salzes vermittelst Ammoniaks ein weifser Niederschlag entstanden, der durch Hinzufügung von Schwefelammonium seine Farbe nicht verändert, so ist die Base entweder Zinkoxyd oder Thonerde; indessen auch Talkerde, Kalkerde, Stron-

tianerde und Baryterde können durch Ammoniak gefällt worden sein, wenn sie im unlöslichen Salze mit Phosphorsäure oder auch mit Borsäure verbunden sind. Um diese Substanzen von einander zu unterscheiden, macht man folgende Versuche:

Die Gegenwart des Zinkoxyds erkennt man, wenn etwas des festen unlöslichen Salzes, mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs auf Kohle behandelt, oder auch mit Kobaltsolution befeuchtet (S. 98 und S. 99) erhitzt wird. Wenn übrigens die Menge des Ammoniaks, das zur Sättigung der sauren Auflösung des Salzes angewandt wurde, grofs ist, so wird der dadurch entstehende Niederschlag in der Kälte wieder zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst, in welcher Schwefelammonium indessen einen weifsen Niederschlag von Schwefelzink, der unlöslich in Kali und Ammoniak ist, hervorbringt.

Die Gegenwart der Thonerde erkennt man, wenn etwas von dem festen Salze, mit Kobaltsolution befeuchtet, durch das Löthrohr erhitzt wird (S. 54); ferner auch daran, dass der durch Uebersättigung mit Ammoniak in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Uebermaafse einer Auflösung von Kalihydrat auflöslich ist (S. 51). Auch wenn zu diesem Niederschlage Schwefelammonium hinzugefügt worden ist, so löst ihn ein Uebermaafs von Kalihydrat auf.

Die Gegenwart der Strontianerde und der Baryterde erkennt man daran, dass in der mit vielem Wasser verdünnten sauren Auflösung des Salzes verdünnte Schwefelsäure einen weifsen Niederschlag hervorbringt, oder besser, wenn man zu der concentrirten sauren Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde setzt, wodurch Baryterde nach kurzer, Strontianerde aber erst nach längerer Zeit als schwefelsaure Salze gefällt werden. Um Baryterde von Strontianerde zu unterscheiden, setzt man zu der mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit Kieselfluorwasserstoffsäure, wodurch nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, wenn Baryterde vorhanden ist, wenn hingegen Strontianerde die Base ist, so wird nichts gefällt; oder man fügt zu der neutralen Auflösung eine Auflösung von chromsaurer Strontianerde, durch welche nur Baryterde als chromsaure Baryterde, nicht aber Strontianerde gefällt wird.

Die Anwesenheit der Kalkerde entdeckt man, wenn man zu der concentrirten sauren Auflösung des Salzes erst Schwefelsäure und dann Alkohol setzt. Entsteht dann ein weifser Nie-

derschlag, so kann man mit Bestimmtheit auf die Gegenwart der Kalkerde schliefsen, wenn man sich vorher überzeugt hat, dass Baryterde oder Strontianerde nicht vorhanden sind.

Die Gegenwart der Talkerde in den festen, im Wasser unlöslichen Salzen kann man am besten durch das Löthrohr vermittelst Kobaltsolution entdecken (S 48). Man wird schon darauf geleitet, dass Talkerde die Base im Salze sei, wenn man sich überzeugt hat, dass von den anderen erdigen Basen keine vorhanden ist.

C. Entsteht nun in der sauren Auflösung des Salzes kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, entsteht ferner kein Niederschlag durch Uebersättigung der sauren Auflösung vermittelst Ammoniaks und durch Hinzufügen von Schwefelammonium, so setzt man zu einem Theile der sauren, mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Entsteht nun, nachdem die Auflösung mit dem Alkali übersättigt worden ist, entweder sogleich, oder doch nach längerem Kochen, ein Niederschlag, so ist die Base eine unter denen von Nro. 7 bis Nro. 4, entweder Talkerde, Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde.

Um diese von einander zu unterscheiden, setzt man zu der sauren oder verdünnten Auflösung des Salzes ein wenig verdünnte Schwefelsäure, oder besser die Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist die Base entweder Strontianerde oder Baryterde. — Die Gegenwart der letzteren erkennt man, wenn in einem anderen Theile der sauren verdünnten Auflösung des Salzes durch Kieselfluorwasserstoffsäure ein weifser Niederschlag nach einiger Zeit erzeugt wird.

Die Kalkerde erkennt man dann, wenn jene Basen nicht zugegen sind, daran, dass, nachdem eine Auflösung von Chlorammonium hinzugesetzt und das Ganze mit Ammoniak gesättigt worden ist, durch Auflösungen oxalsaurer Salze ein weifser Niederschlag entsteht (S. 39).

Geschieht dies nicht, so setzt man zu derselben Flüssigkeit, in welcher durch eine Auflösung eines oxalsauren Salzes die Abwesenheit der Kalkerde gefunden wurde, phosphorsaures Natron hinzu. Entsteht nun ein weifser Niederschlag, ungeachtet freies Ammoniak in der Flüssigkeit vorhanden ist, so kann man von der Gegenwart der Talkerde überzeugt sein (S. 46).

D. Auf Alkalien braucht man die im Wasser unlösliche Verbindung fast niemals zu untersuchen, da diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, nur im Wasser auflösliche Verbindungen geben.

2) Gang der Analyse, um die Säure oder den nicht metallischen Körper zu finden.

Man übergiefst zuerst etwas von dem trockenen Salze mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, nachdem man es vorher mit Wasser befeuchtet hat. Dann giebt sich die Kohlensäure durch Entwickelung eines geruchlosen Gases unter Brausen zu erkennen. Ist ein im Wasser unlösliches kohlensaures Salz nicht gepulvert, sondern in festen Stücken, so entwickelt sich bisweilen das Kohlensäuregas erst dann, wenn das Ganze erwärmt wird; auch darf die angewandte Säure nicht zu concentrirt sein. Entwickelt sich durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure unter Brausen ein Gas, das den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases hat, so ist Schwefel, verbunden mit einem Metall, in der zu untersuchenden Verbindung enthalten.

Man prüft darauf die unlösliche Verbindung auf Salpetersäure, die nur dann in dem Salze enthalten sein kann, wenn dieses ein basisches ist. Hierzu kann die Verbindung in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden; man mengt etwas von der Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure, und setzt einige Tropfen einer Eisenoxydulauflösung hinzu, wodurch bei Anwesenheit von Salpetersäure eine dunkelschwarze Färbung entsteht. (Basisch salpetersaures Bleioxyd wird in Essigsäure aufgelöst; setzt man zu der Auflösung concentrirte Schwefelsäure, so entsteht ein zwar dicker Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, aber einige Tropfen von hinzugefügter Eisenoxydullösung färben das Ganze braun oder schwarz-violett.)

Man prüft dann etwas von der Verbindung vor dem Löthrohr auf Kohle auf Arseniksäure, deren Gegenwart man indessen schon bei den Versuchen, die Base des Salzes zu finden, entdeckt hat.

Man untersucht darauf, ob die Verbindung, in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, beim Anzünden des letzteren der Flamme eine grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt, — oder man taucht in die chlorwasserstoffsaure Auflö-

sung der Verbindung einen Streifen Curcumapapier, worauf nach dem Trocknen dasselbe bei Gegenwart von Borsäure braun gefärbt erscheint.

Einen Theil der Verbindung löst man in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten sauren Auflösung etwas von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weifser Niederschlag, so ist die zu untersuchende Substanz eine Chlorverbindung. Wenn aber die zu untersuchende Substanz sich nicht in verdünnter Salpetersäure, sondern nur durch Königswasser auflösen lässt, wie Quecksilberchlorür, so kann die Gegenwart der Chlorverbindung auf diese Weise nicht gefunden werden. Man muss dann die Verbindung mit einer Auflösung von Kalihydrat, welches kein Chlorkalium enthalten darf, erhitzen, und den hierbei entstehenden schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul abfiltriren. Da es aber schwer ist, das Kalihydrat ganz frei von Chlorkalium zu erhalten, so kann man eben so gut in Ermangelung eines chlorfreien Kalihydrats die Verbindung mit reinem kohlensauren Natron erhitzen. In der abfiltrirten Flüssigkeit findet man darauf, nach Uebersättigung vermittelst Salpetersäure, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Gegenwart der Chlorverbindung.

Einen Theil der Verbindung übergiefst man mit Salpetersäure und erhitzt das Ganze. Entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entweichen von gelbrothen Dämpfen der salpetrichten Säure und unter Abscheidung von Schwefel, der sich aber nicht im Anfange, sondern erst bei fortgesetztem Digeriren mit Salpetersäure, mit seiner charakteristischen gelben Farbe zu erkennen giebt; bewirkt dann ferner die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit einen weifsen unlöslichen Niederschlag durch Hinzufügung einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, so ist die Verbindung ein Schwefelmetall. Nur wenn die Verbindung Schwefelquecksilber ist, muss man, wie schon oben bemerkt wurde, statt der Salpetersäure Königswasser nehmen, denn von jener allein wird das Schwefelquecksilber nicht angegriffen; in diesem Fall entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. Ist die Verbindung Schwefelzinn oder Schwefelantimon oder Schwefelblei, so erhält man durch Digestion mit Salpetersäure, aufser abgeschiedenem Schwefel, noch Zinnoxyd und Antimonoxyd oder schwefelsaures Bleioxyd. In den beiden ersteren Fällen muss, wie dies schon oben angeführt wurde, zur Zersetzung der

Schwefelverbindung ebenfalls Königswasser, statt Salpetersäure, angewendet werden. Bei Behandlung des Schwefelbleis mit Salpetersäure findet man in der sauren Flüssigkeit keine Schwefelsäure, da dieselbe als schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden worden ist. In diesem Fall schmelzt man das Schwefelmetall mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali in einem Porcellantiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches schwefelsaures nebst kohlensaurem und salpetrichtsaurem Alkali auflöst, und Bleioxyd ungelöst zurücklässt. Die Flüssigkeit giebt nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Endlich setzt man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung des Salzes in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von Chlorbaryum, oder zu der salpetersauren Auflösung des Salzes eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein weifser unlöslicher Niederschlag, so ist die Säure des Salzes Schwefelsäure, die in dem Salze vorzüglich nur dann enthalten sein kann, wenn dies ein basisches ist. Es ist schon erwähnt worden, dass Schwefelsäure in der sauren Auflösung der Verbindung gefunden wird, wenn diese eine Schwefelverbindung war, welche mit Salpetersäure oder Königswasser behandelt worden ist.

Wenn nun durch die angeführten Versuche die Säure nicht gefunden worden ist, so muss Phosphorsäure in der Verbindung zugegen sein. Die Gegenwart derselben findet man am leichtesten, wenn man zu der sauren Auflösung der Verbindung molybdänsaures Ammoniak hinzufügt und erhitzt, durch den sich bildenden gelben Niederschlag, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass nicht Arseniksäure vorhanden ist (S. 525). — In Ermangelung des molybdänsauren Ammoniaks indessen ist die Gegenwart der Phosphorsäure in unlöslichen Verbindungen schwerer als die aller anderer Säuren zu entdecken. Es ist nothwendig, mehrere Versuche anzustellen, um sich von der Gegenwart dieser Säure zu überzeugen. Enthält die zu untersuchende Verbindung ein Metalloxyd, das aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus der mit Ammoniak gesättigten oder übersättigten Flüssigkeit durch Schwefelammonium gefällt werden kann, und also entweder eins unter denen von Nro. 15. bis Nro. 25., oder eins unter denen von Nro. 9. bis Nro. 14. ist, so fällt man das Oxyd durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch Schwefelammo-

52*

nium und findet in der filtrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 529 gezeigt worden ist. — Ist die Phosphorsäure an eine Erde gebunden, so ist ihre Gegenwart schwerer zu entdecken. Ist die Erde Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, oder auch Talkerde, so kann man, wenn man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure und der Borsäure überzeugt hat, sehr gut auf die Anwesenheit der Phosphorsäure schliefsen, wenn die Verbindung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Ammoniak weifs gefällt wird, doch muss man vorher sehen, ob sie kein durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelammonium fällbares Metalloxyd enthält (S. 527). — Am schwierigsten ist indessen die Gegenwart der Phosphorsäure zu entdecken, wenn sie mit Thonerde verbunden ist, weil sich die phosphorsaure Thonerde gegen die meisten Reagentien so wie reine Thonerde verhält (S. 52). Um die Gegenwart der Phosphorsäure in der phosphorsauren Thonerde zu entdecken, verfährt man so, wie es S. 528 angegeben worden ist.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen, die in Wasser und in Säuren entweder ganz unlöslich oder wenigstens sehr schwer auflöslich sind, und die nur aus einer Base verbunden mit einer Säure, oder aus einem Metall verbunden mit einem nicht metallischen Körper bestehen, wenn diese Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 800 aufgeführt worden sind.

Zu diesen Verbindungen, welche in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure und selbst in Königswasser unlöslich oder schwerlöslich sind, können nur folgende gehören: schwefelsaure Baryterde, schwefelsaure Strontianerde, schwefelsaure Kalkerde, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, mehrere metaphosphorsaure, und einige saure arseniksaure Oxyde, wenn sie stark geglüht worden sind;

ferner noch mehrere schwach basische Oxyde, wenn sie stark geglüht worden sind, wie Zinnoxyd und andere; aufserdem noch Schwefel u. s. w.

Was die fünf zuerst genannten Verbindungen betrifft, so haben sie alle eine weifse Farbe; nur das Chlorsilber kann oft eine grauschwarze, und im geschmolzenen Zustande eine gelbliche Farbe haben. Man unterscheidet das Chlorsilber und das schwefelsaure Bleioxyd von der schwefelsauren Kalkerde, der schwefelsauren Strontianerde und der schwefelsauren Baryterde dadurch, dass erstere, am besten im zerkleinerten Zustande, mit etwas Schwefelammonium übergossen, sogleich schwarz werden, indem sie sich in Berührung mit demselben in Schwefelmetalle verwandeln. Die einzelnen Verbindungen unterscheidet man dann folgendermafsen:

Man erhitzt eine kleine Quantität der zu untersuchenden Verbindung in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, ein wenig über einer kleinen Spirituslampe. Schmilzt die Verbindung leicht, so ist sie Chlorsilber; bleibt sie unverändert, so ist sie schwefelsaures Bleioxyd. Um die gefundenen Resultate zu prüfen, untersucht man darauf noch die Substanz durch das Löthrohr auf Silber oder Blei (S. 172 und 140).

Bleibt die Substanz beim Uebergiefsen mit Schwefelammonium unverändert, so hat sie zur Base Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde, an Schwefelsäure gebunden. Diese sind etwas schwerer zu unterscheiden. Man kocht die Verbindung im gepulverten Zustande mit Wasser, filtrirt sie darauf, und theilt die abfiltrirte Flüssigkeit in zwei Theile. Zu dem einen Theil setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, zu dem anderen eine Auflösung eines oxalsauren Salzes. Entsteht in beiden Fällen ein weifser Niederschlag, und bleibt der erstere in Säuren unauflöslich, so ist die Substanz schwefelsaure Kalkerde.

Wird durchs Kochen der Substanz mit Wasser nichts aufgelöst, so kocht man sie im gepulverten Zustande mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron. Man filtrirt darauf, übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt, nachdem man sie mit Wasser verdünnt hat, eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu. Entsteht dadurch ein unlöslicher Niederschlag, so ist die Verbindung entweder schwefelsaure Strontianerde oder schwefelsaure Baryt-

erde. Um diese beiden von einander zu unterscheiden, übergiefst man das, was beim Kochen mit der Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron ungelöst zurückgeblieben ist, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand ab, dampft die filtrirte Flüssigkeit ein, übergiefst sie mit Alkohol und zündet denselben an. Brennt er mit einer carminrothen Flamme, so ist die Substanz schwefelsaure Strontianerde; brennt er hingegen mit gelblich grüner Farbe, so ist sie schwefelsaure Baryterde. — Man kann auch die filtrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzen. Entsteht dadurch nach einer Weile ein Niederschlag, so rührt er von Baryterde her; entsteht keiner, so ist die zu untersuchende Substanz schwefelsaure Strontianerde.

Was die unlöslichen metaphosphorsauren Salze betrifft, so können sie wie auch die sauren arseniksauren Salze durchs Sieden mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden; sie werden dann in Wasser auflöslich, wenn die Base nicht Baryterde, Strontianerde, Kalkerde oder Bleioxyd ist.

In Säuren unlösliche Metalloxyde können am besten durch die Behandlung mit dem Löthrohr erkannt werden.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzteren Verbindungen, die in Wasser leicht löslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 800 aufgeführt worden sind.

Die qualitative Analyse von Verbindungen, welche mehrere Bestandtheile enthalten, ist bei weitem schwieriger, als die der einfacher zusammengesetzten Substanzen. Bei diesen Analysen ist ein systematischer Gang der Untersuchung durchaus nothwendig, weil man sonst sehr leicht einen oder mehrere Bestandtheile in der Verbindung übersehen kann. Es ist sehr schwierig, eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung von Verbindungen zu geben, wenn man in diesen alle Stoffe annehmen

wollte, die man bis jetzt entdeckt hat; auch würde eine solche Anleitung, wenn man sie auch wirklich gäbe, dem praktischen Zweck durchaus nicht entsprechen, da dann die Beschreibung des Ganges der Untersuchung zu weitläufig und undeutlich sein würde, so dass Anfänger dadurch leicht verwirrt und abgeschreckt werden könnten. Es scheint daher zweckmäfsiger zu sein, bei der Anleitung zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen zuerst nur auf häufiger vorkommende Bestandtheile Rücksicht zu nehmen; erst später wird dann gezeigt werden, wie bei einem ähnlichen Gange der Untersuchung es auch möglich ist, seltener vorkommende Substanzen zu berücksichtigen.

Dies sind die Gründe, warum in den folgenden drei Abschnitten bei den Anleitungen zur Untersuchung zusammengesetzter Verbindungen in diesen nur die Bestandtheile angenommen werden, die S. 800 aufgeführt worden sind.

Auch bei der Analyse zusammengesetzter Verbindungen ist die Untersuchung weit leichter, wenn diese sich vollständig und leicht in Wasser auflösen, zu welcher Untersuchung in diesem Abschnitt eine Anleitung gegeben wird; schwieriger wird die Untersuchung, wenn die Verbindungen sich nur theilweise, oder gar nicht in Wasser auflösen.

Bei diesen Untersuchungen von Substanzen, welche viele Bestandtheile enthalten können, ist es sehr vortheilhaft, sich des Löthrohrs zur Entdeckung von solchen Substanzen zu bedienen, deren Gegenwart sich ganz besonders leicht dadurch auffinden lässt.

Es ist schon oben (S. 802) angeführt worden, dass in den in Wasser auflöslichen Verbindungen nicht alle der oben genannten Bestandtheile vorkommen können. Bei Gegenwart von Erden und den eigentlichen Metalloxyden, also bei den Basen von Nro. 4. bis Nro. 25., kann nicht Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und kaum Borsäure in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein; eben so müssen bei Gegenwart dieser Säuren die genannten Basen fehlen, weil die Verbindungen derselben unter einander in Wasser nicht auflöslich sind, und nur durch eine freie Säure gelöst werden können. Auch der Schwefel bildet mit den meisten der Metalle von den genannten Basen unlösliche Verbindungen. Es ist ferner oben angeführt worden, dass Schwefelsäure mit einigen Basen, und Chlor mit den Metallen einiger Basen, unlösliche Verbindungen bildet.

Wenn man vermuthet, dass eine zu untersuchende Substanz sehr viele Bestandtheile enthält, so muss man, wenn man eine hinreichende Menge davon erhalten kann, mehr zu der Untersuchung anwenden, als bei der von Substanzen, die einfacher zusammengesetzt sind. Behandelt man, auf die sogleich zu zeigende Weise, einen Theil der Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser, so bekommt man bisweilen so viel Flüssigkeit, dass man sich nicht der S. 755 erwähnten Reagensgläser bedienen kann. Man wendet dann Bechergläser an.

1) Gang der Analyse, um die Basen zu finden.

A. Man macht einen Theil der concentrirten Auflösung des Salzes im Wasser etwas sauer, was am besten durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure geschieht; nur wenn Silberoxyd, Quecksilberoxydul, oder auch eine grofse Menge von Bleioxyd vorhanden ist (was man daran erkennen kann, dass beim Hinzutröpfeln von Chlorwasserstoffsäure zu einem kleinen Theile der Lösung ein weifser Niederschlag entsteht), nimmt man verdünnte Salpetersäure. Zu dieser Auflösung setzt man so viel Schwefelwasserstoffwasser, dass die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht. Entsteht dadurch ein Niederschlag, vorzüglich wenn das Ganze erwärmt wird, so gehören die Basen zu denen von Nro. 15. bis Nro. 25.; das heifst, es können in der Verbindung enthalten sein: Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd. Auch Eisenoxyd kann noch vorhanden sein, da bei der Gegenwart desselben aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefel gefällt wird. Bildet sich in der sauren Auflösung ein milchicht-weifser Niederschlag von Schwefel, so ist von den Basen, die durch dies Reagens entdeckt werden können, Eisenoxyd ganz allein vorhanden. Wenn Arseniksäure vorhanden ist, so wird freilich durch Schwefelwasserstoffwasser ein gelber Niederschlag, wenn auch nicht sogleich, so doch nach einiger Zeit erzeugt. Es ist aber schon oben S. 803 erwähnt worden, dass bei Anwesenheit von Arseniksäure keine Metalloxyde, sondern nur Alkalien als Basen in Verbindungen enthalten sein können, welche im Wasser löslich sind. Giebt daher die sauer gemachte Auflösung der Verbindung mit Schwe-

felwasserstoffwasser nach einiger Zeit beim Erwärmen einen gelben Niederschlag, der mit Cyankalium und kohlensaurem Natron geglüht einen Spiegel von metallischem Arsenik giebt (S. 388 und 375), und sich in Schwefelammonium auflöst, so kann man sicher auf die Anwesenheit der Arseniksäure schliefsen, und bei neutralen Verbindungen auf die Abwesenheit von eigentlichen Metalloxyden und Erden.

Man lässt den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag sich setzen, giefst die Flüssigkeit so viel wie möglich davon ab, setzt zu dem Niederschlag etwas Ammoniak, darauf Schwefelammonium im Ueberschuss, und erwärmt das Ganze sehr mäfsig, ohne es bis zum Kochen zu bringen. — Löst der Niederschlag sich vollständig darin auf, so können in der Verbindung Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd enthalten sein. Bei Gegenwart von Zinnoxydul in der zu untersuchenden Verbindung erfordert die Auflösung in Schwefelammonium etwas viel von diesem Reagens, wenn es nicht von gelber Farbe ist (S. 242). — Schwefelarsenik, durch Arseniksäure entstanden, kann nicht füglich bei Gegenwart der anderen Schwefelmetalle in dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag enthalten sein, da die Arseniksäure mit den Oxyden derselben keine in Wasser leicht auflösliche Verbindungen zu bilden vermag, wie dies schon oben bemerkt wurde.

Die Auflösung im Schwefelammonium verdünnt man mit Wasser, und zersetzt sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so dass die Flüssigkeit etwas sauer wird. Dadurch werden die Schwefelverbindungen, die aufgelöst sind, mit der ihnen eigenthümlichen Farbe gefällt; sie sind aber gemengt mit Schwefel, der durch Zersetzung des Schwefelammoniums ausgeschieden wird und die Farbe des Niederschlags lichter macht. Sind indessen mehrere der Oxyde, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium löslich sind, zugegen, so unterscheidet man sie folgendermafsen:

Das Goldoxyd erkennt man leicht an der Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn ein Theil der reinen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt und mit wenigen Tropfen einer Auflösung von Zinnchlorür, die durch freie Chlorwasserstoffsäure klar gemacht worden ist, versetzt wird (S. 237). — Auch erkennt man das Goldoxyd noch daran, dass braunes metallisches Gold gefällt wird, wenn man zu der verdünnten reinen Auflösung eine Auflösung von

schwefelsaurem Eisenoxydul setzt (S. 237). — Das Goldoxyd kann nicht als solches, sondern nur als Goldchlorid in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen sein.

Die Gegenwart des Zinnoxyduls wird daran erkannt, dass die Verbindung in vielen Fällen durch Wasser nicht klar, sondern milchicht aufgelöst wird; vorzüglich aber erkennt man sie durch Bildung einer purpurrothen Färbung, wenn die reine Auflösung der Verbindung mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, und eine verdünnte Goldauflösung hinzugesetzt wird.

Zinnoxyd und Antimonoxyd sind schwerer zu entdecken, wenn sie mit Metalloxyden zusammen vorkommen, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium auflöslich sind. Man verfährt, um diese beiden Oxyde von einander zu trennen, und ihre Gegenwart oder Abwesenheit in der zu untersuchenden Substanz zu finden, am besten auf folgende Weise: Aus der Auflösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium fällt man dieselben, indem man die Lösung nach Verdünnung mit Wasser mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und das Ganze einige Zeit an einem warmen Ort stehen lässt. Man filtrirt darauf die gefällten Schwefelmetalle, und behandelt dieselben mit etwas starker Salpetersäure. Nachdem die heftige Oxydation stattgefunden, verjagt man die überschüssige Salpetersäure, und glüht den Rückstand schwach, darauf schmelzt man ihn in einem Silbertiegel mit Natronhydrat; die erkaltete Masse weicht man mit Wasser auf, spült alles aus dem Tiegel, setzt zur Flüssigkeit etwas Weingeist, lässt darauf das antimonsaure Natron sich setzen, und filtrirt die Flüssigkeit ab. Diese wird, nachdem der Weingeist gröſstentheils durchs Verdunsten entfernt worden ist, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und durch Schwefelwasserstoffwasser das Zinnoxyd als Schwefelzinn gefällt, welches man vor dem Löthrohr behandeln kann (S. 256 und 244). Das ungelöste antimonsaure Natron wird auf Kohle mit Soda der inneren Löthrohrflamme ausgesetzt, wodurch Antimon reducirt wird, das oxydirt die Kohle mit einem weiſsen Rauch beschlägt (S. 274). — Schneller und besser, aber minder sicher verfährt man auf folgende Weise: Man erhitzt die aus der Auflösung in Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle auf Kohle vor dem Löthrohr mit der äuſseren Flamme, wodurch das Antimon im oxydirten Zustand sich meistens verflüchtigt, und die Kohle weiſs beschlägt. Das nicht verflüchtigte Zinnoxyd reducirt man darauf in der inneren Flamme mit Hülfe

von Soda mit einem sehr kleinen Zusatz von Borax (S. 256). Das erhaltene Zinn kann man besonders daran erkennen, dass es, zu einer Boraxperle gesetzt, in welcher man Kupferoxyd durch die äufsere Flamme aufgelöst hat, wenn man es nur sehr kurze Zeit in der äufseren Flamme behandelt, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt (S. 162).

Ist hingegen nur eins dieser beiden Oxyde, und kein anderes Oxyd, dessen Schwefelmetall durch Schwefelammonium aufgelöst wird, in der zu untersuchenden Substanz vorhanden, so erkennt man sie vorzüglich durch die eigenthümliche Farbe ihrer Schwefelmetalle, wenn die Auflösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällt wird. Wenn diese durch die bedeutende Menge von zugleich gefälltem Schwefel minder deutlich erscheint, so prüft man das gefällte Schwefelmetall nach dem Filtriren vermittelst des Löthrohrs.

Hat sich der durch Schwefelwasserstoffwasser in der sauren Flüssigkeit entstandene Niederschlag im Schwefelammonium nicht völlig aufgelöst, oder ist durch dieses Reagens gar nichts von dem Niederschlage aufgelöst worden, — was man daran sieht, dass nach der Digestion und Verdünnung mit Wasser, in der von dem unauflöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit durch überschüssig hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure, nur eine milchichte Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und kein Niederschlag eines Schwefelmetalls hervorgebracht wird, oder noch leichter daran, dass nach der Digestion mit Schwefelammonium, wenn etwas von der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech oder in einem Platintiegel über einer Spirituslampe abgedampft und dann geglüht wird, kein Rückstand auf dem Platin zurückbleibt, — so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein.

Man filtrirt den Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem möglichst kleinen Filtrum und süfst ihn aus; darauf erwärmt man ihn mit reiner Salpetersäure. Es ist zwar in den meisten Fällen bei qualitativen Untersuchungen nicht nöthig, den Niederschlag vorher vom Filtrum zu trennen, sondern man kann ihn mit dem Filtrum, wenn dieses nicht aus zu grobem Papier besteht, mit Salpetersäure in einem gewöhnlichen Probirgläschen digeriren; wenn indessen die Menge des Niederschlags bedeutend ist, so ist es besser ihn mit einem Platinblech vom Filtrum zu nehmen, und ihn ohne dieses mit Salpetersäure zu behandeln.

In der Hitze werden die Schwefelmetalle durch die Salpetersäure zersetzt; das Metall oxydirt sich und löst sich auf, und es scheidet sich Schwefel ab, dessen Farbe durch längere Digestion gelb wird. Ist dies geschehen, so filtrirt man die Flüssigkeit vom unaufgelösten Schwefel ab.

Eine Ausnahme hiervon macht das Schwefelquecksilber, wovon fast nichts durch Salpetersäure aufgelöst wird, wenn diese nicht sehr stark ist. Es bleibt mit der ihm in diesem Fall eigenthümlichen schwarzen Farbe zurück. Man untersucht es vor dem Löthrohr, und erkennt sehr leicht dadurch die Gegenwart des Quecksilbers (S. 187), welches als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung enthalten sein kann. Ist es als Oxyd vorhanden, so sublimirt sich das erhaltene Schwefelquecksilber in einer kleinen Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, unverändert. Ist es als Oxydul vorhanden, so zeigen sich zu gleicher Zeit neben sublimirtem Schwefelquecksilber noch Quecksilberkügelchen.

Es kann ferner noch etwas schwefelsaures Bleioxyd zurückbleiben, wenn Bleioxyd in der Verbindung, und daher Schwefelblei unter den Schwefelmetallen zugegen ist; indessen wird doch hierbei immer der gröfsere Theil des Bleioxyds aufgelöst.

Zu der vom Schwefel abfiltrirten salpetersauren Auflösung wird zuerst verdünnte Schwefelsäure gesetzt, wodurch bei Gegenwart von Bleioxyd dasselbe als schwefelsaures Bleioxyd gefällt und erkannt werden kann.

Zu der vom schwefelsauren Bleioxyd durchs Filtriren getrennten Flüssigkeit fügt man etwas Chlorwasserstoffsäure. Hat man keinen Niederschlag vermittelst verdünnter Schwefelsäure erhalten, so setzt man Chlorwasserstoffsäure unmittelbar hinzu. Erhält man einen weifsen Niederschlag, so ist in der Auflösung Silberoxyd vorhanden gewesen, das als Chlorsilber gefällt und abgeschieden wird. Man untersucht die Eigenschaften des erhaltenen Chlorsilbers, um überzeugt zu sein, dass es wirklich Chlorsilber ist (S. 171).

Zu der vom Chlorsilber durchs Filtriren getrennten Flüssigkeit fügt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu, und erwärmt das Ganze etwas. Eben so verfährt man, wenn man durch verdünnte Schwefelsäure und durch Chlorwasserstoffsäure keine Fällungen erhalten hat. Wird die Flüssigkeit stark blau gefärbt, so war Kupferoxyd in der zu untersuchenden Substanz, und entsteht ein weifser Niederschlag, so rührt dieser von vorhan-

denem Wismuthoxyd her, das als basisches Chlorwismuth gefällt wird.

Letzteres, wenn es sich gezeigt hat, wird filtrirt, und darauf zu der erkalteten Auflösung Kalihydratauflösung hinzugefügt. Es fällt dadurch Cadmiumoxyd (S. 131), das aber zur Sicherheit noch vermittelst des Löthrohrs untersucht werden muss (S. 132).

B. Die von dem Niederschlage der Schwefelmetalle, welche aus der sauer gemachten Auflösung der Verbindung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt worden sind, getrennte Flüssigkeit wird eben so behandelt, als wenn in dieser sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag hervorgebracht worden wäre. Entstand ein Niederschlag, so muss man untersuchen, ob in ihr noch feuerbeständige Basen enthalten sind. Es wird deshalb etwas davon auf Platinblech oder in einem kleinen Platintiegel verdampft und dann (das Abgedampfte) geglüht. Zeigt sich kein feuerbeständiger Rückstand, so sind keine feuerbeständigen Basen mehr in der Flüssigkeit; zeigt sich indessen ein Rückstand, so fährt man in der Untersuchung fort, und übersättigt die Auflösung durch Ammoniak. Darauf setzt man, ohne etwa auf den entstandenen Niederschlag Rücksicht zu nehmen, zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Schwefelammonium hinzu. Durch die entstandene Fällung kann man auf die Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde schliefsen.

Der erhaltene Niederschlag ist gewöhnlich schwarz, man filtrirt ihn und süfst ihn mit Wasser aus, zu welchem einige Tropfen Schwefelammonium hinzugefügt worden sind. Darauf nimmt man ihn vom Filtrum und digerirt ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Löst er sich darin gar nicht oder nur zum Theil unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, und bleibt ein schwarzer Rückstand, so war in der zu untersuchenden Substanz Nickeloxyd oder Kobaltoxyd, oder diese beiden Oxyde zusammen vorhanden. Löst sich aber der Niederschlag der Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig und ohne einen schwarzen Rückstand zu hinterlassen, auf, so kann man von der Abwesenheit des Nickel- und Kobaltoxyds überzeugt sein. Es ist hierbei zu bemerken,

dass das Schwefelzink in verdünnter Chlorwasserstoffsäure etwas schwerlöslich ist, leicht aber in concentrirterer.

Wenn man einen schwarzen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht löslichen Rückstand von Schwefelmetallen erhalten hat, so wird derselbe filtrirt, aber nicht lange beim Zutritt der Luft ausgewaschen. Man prüft eine sehr kleine Menge davon vermittelst des Löthrohrs auf Kobaltoxyd, dessen Gegenwart leicht zu erkennen ist (S. 105). Das Uebrige wird mit Salpetersäure oder mit Königswasser gekocht, wodurch es sich leicht zersetzen lässt. Nachdem sich Schwefel ausgeschieden hat, wird filtrirt und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Wird sie dadurch blau gefärbt, so war Nickeloxyd vorhanden; wird sie aber mehr oder weniger rosenroth, oder röthlich braun, so war nur Kobaltoxyd, ohne Nickeloxyd, oder wenigstens nur eine sehr geringe Menge von letzterem vorhanden.

Um noch sicherer Nickeloxyd bei Gegenwart von Kobaltoxyd zu erkennen, setze man zu der Auflösung des Schwefelmetalls in Salpetersäure oder in Königswasser Chlorammonium, übersättige sie mit Ammoniak und füge darauf eine Auflösung von Kalihydrat in nicht zu geringer Menge hinzu. Entsteht dadurch ein heller apfelgrüner Niederschlag, so rührt dieser von Nickeloxyd her; zeigt sich aber keine Fällung, und bleibt die Farbe der Flüssigkeit bräunlich roth, so fehlten im Kobaltoxyd selbst kleine Mengen von Nickeloxyd. (Bei diesen Versuchen versäume man aber nicht die Vorsichtsmafsregeln, die S. 103 und 109 angeführt worden sind, zu beobachten.)

Man kann zwar auch vermittelst des Löthrohrs kleine Mengen von Nickeloxyd im Kobaltoxyd auffinden, doch ist dies mit einigen Schwierigkeiten verknüpft und gelingt Anfängern nicht immer. Die Methode ist S. 112 beschrieben worden.

Bei der Fällung des Nickeloxyds vermittelst Schwefelammonium muss bemerkt werden, dass das gefällte Schwefelnickel nicht vollständig unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels ist, und dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit etwas schwarzbräunlich gefärbt bleibt (S. 111). Es findet dies indessen nur statt, wenn das Schwefelnickel allein, nicht aber, wenn es gemeinschaftlich mit anderen Schwefelmetallen, auch nicht mit Schwefelkobalt, gefällt wird, in welchem Fall es sich vollständig durch Schwefelammonium absondert.

Zu der Auflösung der Schwefelmetalle in verdünnter Chlor-

wasserstoffsäure, mag dieselbe nun vollständig erfolgt (eine geringe Opalisirung der Auflösung rührt nur von nicht aufgelöstem, suspendirtem Schwefel her) oder mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der abfiltrirt worden ist, bewirkt worden sein, setzt man etweder Salpetersäure oder etwas chlorsaures Kali, und erwärmt in beiden Fällen. Es geschieht dies, um das etwa in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydiren. Darauf fügt man Ammoniak im Uebermaafs hinzu, filtrirt den erhaltenen Niederschlag und süfst ihn aus; er kann Eisenoxyd und Thonerde enthalten (kleine Mengen von Manganoxydul und von Zinkoxyd, die darin enthalten sein können, brauchen bei qualitativen Untersuchungen weniger beachtet zu werden). Sieht die Fällung weifs aus, so besteht sie aus Thonerde allein; sieht sie braun aus, so können beide Basen zugegen sein. Um dies bestimmt zu wissen, löst man sie mit dem Filtrum in etwas Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung und setzt dann eine Auflösung von Kalihydrat im Uebermaafs hinzu und kocht. Hierdurch wird das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde aber bleibt aufgelöst. Zu der filtrirten Auflösung fügt man eine Auflösung von Chlorammonium hinzu, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht, wenn Thonerde in der Verbindung enthalten ist. — Das gefundene Eisenoxyd kann als Oxyd oder als Oxydul in der Verbindung zugegen gewesen sein; setzt man zu einer reinen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung in Chlorwasserstoffsäure eine Goldchloridauflösung, und wird dadurch Gold metallisch als braunes Pulver gefällt, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart des Eisenoxyduls, von welchem man sich auch durch Kaliumeisencyanid überzeugen kann, wenn dasselbe in jener Auflösung Berlinerblau erzeugt (S. 118).

Wird die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, beim Zutritt der Luft braun, so ist in derselben Manganoxydul enthalten (S. 78), von dessen Gegenwart man sich sehr leicht durch das Löthrohr überzeugt (S. 82). Man beschleunigt die Ausscheidung des Mangans als Manganoxydhydrat, wenn man darauf noch Kalihydratlösung im Ueberschuss hinzufügt, und den etwa erhaltenen Niederschlag öfters in der Flüssigkeit durch Umrühren suspendirt erhält, aber nicht erhitzt und kocht. Man filtrirt darauf und fügt zu der filtrirten Auflösung Schwefelammonium. Entsteht ein weifser Niederschlag, so wird dadurch die Gegenwart

des Zinkoxyds bewiesen, das als Schwefelzink fällt, und das durch das Löthrohr zu prüfen ist (S. 99). Ist der Niederschlag auch nicht rein weifs, so kann doch vermittelst des Löthrohrs die Gegenwart des Zinks in ihm erkannt werden.

Ist die in der Flüssigkeit (*B*) durch Ammoniak und Schwefelammonium entstandene Fällung nicht schwarz oder grau, so fehlten in derselben die Oxyde des Eisens, des Nickels und des Kobalts, und man hat nur auf Thonerde, Zinkoxyd und Manganoxydul zu untersuchen. Sehr kleine Mengen von jenen Oxyden können aber, wenn letztere Basen durch Schwefelammonium gefällt werden, diese Fällung oft grau und selbst schwarz färben.

C. Es ist nun noch die Flüssigkeit zu untersuchen, die von dem Niederschlag abfiltrirt wurde, der durch Schwefelammonium entstand, nachdem die sauer gemachte Auflösung der Verbindung durch Ammoniak übersättigt worden war. Man untersucht zuerst, ob sie überhaupt noch feuerbeständige Basen enthält; dies geschieht dadurch, dass man etwas davon auf Platinblech abdampft, und die abgedampfte Masse glüht. Zeigt sich kein Rückstand, so braucht man die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortzusetzen, weil dann in der Flüssigkeit keine mehr enthalten sind; zeigt sich aber ein Rückstand, so können in der Flüssigkeit noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Natron und Kali zugegen sein.

Man übersättigt nun die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, um das überschüssig hinzugesetzte Schwefelammonium zu zerstören, vermeidet aber einen unnöthigen Ueberschuss der Säure; darauf erwärmt man sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und filtrirt den ausgeschiedenen, fein zertheilten Schwefel davon ab. Hierauf setzt man zur Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so dass dies im Ueberschuss vorhanden ist, und erwärmt sie etwas damit, um das freie Kohlensäuregas zu verjagen. Der dadurch bewirkte Niederschlag kann Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten. Es ist hierbei zu bemerken, dass bei gröfseren Mengen von ammoniakalischen Salzen in der Auflösung, und bei sehr kleinen Mengen von Kalkerde es möglich ist, dass diese nicht gefällt wird (S. 39). Es kann dies indessen wohl nur selten der Fall sein, da die kohlensaure Kalkerde nur durch sehr bedeutende Mengen von ammoniakalischen Salzen aufgelöst wird.

Man löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, und setzt zu einem Theile der Auflösung einen oder einige Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure, oder besser, etwas von einer ziemlich verdünnten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Entsteht dadurch sogleich ein Niederschlag, so können alle drei Erden vorhanden sein; trübt sich aber die Flüssigkeit erst nach langer Zeit oder gar nicht, so ist blofs Kalkerde vorhanden. Im ersteren Fall setzt man darauf zu diesem Theil der verdünnten Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure in einem sehr kleinen Ueberschuss hinzu, erwärmt das Ganze und filtrirt den Niederschlag. Zu der filtrirten Flüssigkeit bringt man Ammoniak, um sie etwas damit zu übersättigen, und fügt darauf eine Auflösung von Oxalsäure oder von einem oxalsauren Salze hinzu. Erhält man dadurch eine weifse Fällung, wenigstens nach einiger Zeit, so ist Kalkerde vorhanden, entsteht aber kein Niederschlag, so kann man von der Abwesenheit dieser Erde überzeugt sein.

Der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag kann aus Baryterde oder Strontianerde, oder aus beiden Erden zusammen bestehen, und auch noch Kalkerde enthalten, wenn die Gegenwart derselben sich in der abfiltrirten Flüssigkeit gezeigt hat; er ist hingegen frei davon, wenn in derselben keine Kalkerde gefunden ist. Um diese Erden zu entdecken, wird ein anderer Theil der chlorwasserstoffsauren Auflösung der Erden mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Entsteht dadurch nach einiger Zeit eine Fällung, besonders beim Erwärmen, so wird dadurch die Gegenwart der Baryterde angezeigt. Die Flüssigkeit wird darauf von dem erhaltenen Niederschlage getrennt und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali versetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so war neben der Baryterde auch noch Strontianerde zugegen, welche allein oder mit Kalkerde vorhanden ist, wenn Kieselfluorwasserstoffsäure die Abwesenheit der Baryterde angezeigt hat. — Aufser durch Kieselfluorwasserstoffsäure kann man sich auch von der Gegenwart der Baryterde überzeugen, wenn man zu der Auflösung eine Auflösung von chromsaurer Strontianerde hinzufügt; in diesem Fall darf aber die Flüssigkeit nicht sauer, sondern sie muss neutral sein.

Eine andere sichere Methode, den durch kohlensauren Ammoniak entstandenen Niederschlag der alkalischen Erden zu untersuchen, ist folgende: Nachdem man denselben in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, setzt man zu einem Theil der Auflö-

sung eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde. Erfolgt auch nach längerer Zeit keine Trübung, so enthielt der Niederschlag nur Kalkerde, deren Gegenwart man in anderen Theilen der Auflösung durch andere Reagentien unmittelbar finden kann. Entsteht indessen durch schwefelsaure Kalkerde eine Fällung, so können in der chlorwasserstoffsauren Auflösung alle drei Erden vorhanden sein. Entsteht jene Fällung sogleich, so ist wahrscheinlich Baryterde vorhanden, entsteht sie erst nach längerer Zeit, so ist auf Gegenwart von Strontianerde zu schliefsen. Vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, welche man zu einem Theil der chlorwasserstoffsauren Auflösung setzt (oder vermittelst einer Auflösung von chromsaurer Strontianerde, welche man zu einem anderen Theil dieser Auflösung hinzufügt, nachdem derselbe durch Ammoniak genau gesättigt worden ist), überzeugt man sich bestimmt von der Gegenwart oder Abwesenheit der Baryterde. Ist Baryterde vorhanden, so wird die vom Kieselfluorbaryum getrennte Flüssigkeit (nachdem man den Niederschlag aus derselben nach dem Erwärmen längere Zeit hindurch sich gehörig hat absetzen lassen), — oder bei Abwesenheit der Baryterde wird die Flüssigkeit unmittelbar bis zur Trockniss abgedampft, nachdem man vorher Schwefelsäure zugesetzt hat; der Ueberschuss der hinzugesetzten Schwefelsäure muss ebenfalls so vollständig wie möglich abgedampft werden. Das Abdampfen kann zuletzt im Platintiegel geschehen. Die trockene Masse wird mit Wasser behandelt, dasselbe lange mit derselben in Berührung gelassen und endlich filtrirt. Bekommt man in der abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst oxalsaurer Alkalien eine Fällung, und in einer anderen Menge derselben vermittelst Chlorbaryum ebenfalls (vorausgesetzt, dass der Ueberschuss von Schwefelsäure von der trockenen Masse gänzlich verjagt worden war), so war neben Strontianerde noch Kalkerde vorhanden, deren Abwesenheit dargethan wird, wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Fällungen durch Chlorbaryum und oxalsaures Alkali erzeugt werden.

Wenn Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden sind, so können in der davon abfiltrirten Flüssigkeit noch T a l k e r d e, N a t r o n und K a l i zugegen sein, was auch der Fall sein kann, wenn durch die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks keine Fällung in der chlorwasserstoffsauren Auflösung erfolgt ist. Im ersteren Fall muss man wiederum die Vorsicht nicht versäumen, etwas von der Flüssigkeit, die von den kohlensauren Erden abfiltrirt worden

ist, auf Platinblech zu verdampfen, und den abgedampften Rückstand zu glühen, um zu sehen, ob ein feuerbeständiger Rückstand bleibt oder nicht; denn im letzteren Fall braucht die Untersuchung auf feuerbeständige Basen nicht weiter fortgesetzt zu werden. Es ist hierbei aber zu bemerken, dass wenn in der abfiltrirten Flüssigkeit blofs Alkalien als Chlormetalle vorhanden sind, man leicht beim Abdampfen einiger Tropfen der Flüssigkeit die kleine Menge der darin enthaltenen alkalischen Chlormetalle, bei Mangel an Vorsicht, verflüchtigen kann (S. 554), was nicht so leicht der Fall ist, wenn gröfsere Mengen der Flüssigkeit behutsam im Platintiegel verdampft werden, und zuletzt bei halb aufgelegtem Deckel der abgedampfte Rückstand geglüht wird.

Um die Gegenwart der beiden feuerbeständigen Alkalien, und auch die der Talkerde zu finden, setzt man zu einem Theil der Flüssigkeit eine Auflösung von phosphorsaurem Natron, nachdem man vorher, da sie kohlensaures Ammoniak enthält, etwas freies Ammoniak hinzugefügt hat. Entsteht dadurch nach einiger Zeit ein weifser Niederschlag, so ist zwar dadurch die Anwesenheit der Talkerde bewiesen, aber neben derselben kann auch noch Kali und Natron zugegen sein.

Ist indessen Talkerde nicht vorhanden, und ist deshalb keine Fällung erzeugt worden, so verdampft man den anderen Theil der Flüssigkeit, zu welcher man kein phosphorsaures Natron gesetzt hat, bis zur Trockniss, und glüht den erhaltenen Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel, oder besser in einem kleinen Platintiegel, so lange, bis keine ammoniakalischen Salze mehr verflüchtigt werden; darauf löst man den gröfsten Theil des geglühten Rückstandes (aber nicht den ganzen) in sehr wenigem Wasser auf, versetzt die Auflösung mit einer Auflösung von Platinchlorid und fügt dann Alkohol hinzu. Entsteht dadurch ein hellgelber Niederschlag, so ist Kali in der Verbindung enthalten. Bildet sich aber dadurch kein Niederschlag, so muss Natron vorhanden sein, wenn man sich nämlich vorher von der Abwesenheit der Talkerde überzeugt hat, und doch weifs, dass in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit noch feuerbeständige Bestandtheile enthalten sind.

Hat man indessen durch Platinchlorid die Gegenwart des Kali's gefunden, so kann noch neben demselben Natron vorhanden sein. Dies kann man jedoch, selbst bei einer überwiegenden Menge von Kali, sehr leicht entdecken, wenn man den klei-

nen Rest des noch nicht untersuchten geglühten Rückstandes auf Platindraht der Einwirkung der Löthrohrflamme unterwirft. Wird dann die äufsere Flamme des Löthrohrs violett gefärbt, so ist nur Kali zugegen; ist sie aber stark gelb gefärbt, so ist entweder Natron allein, oder Natron und Kali zugleich darin enthalten, was sich dann schon durch die Wirkung des Platinchlorids ergiebt. Es ist jedoch schon S. 15 angeführt worden, dass unter gewissen Umständen Platindraht allein der Löthrohrflamme eine schwach gelbliche Färbung ertheilen kann.

Ist indessen in der von den kohlensauren alkalischen Erden abfiltrirten Flüssigkeit wirklich Talkerde enthalten, wovon man sich durch die Auflösung des phosphorsauren Natrons leicht überzeugt haben kann, so ist die fernere Untersuchung etwas schwieriger. Man wendet dann zur Untersuchung den anderen Theil der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit an, zu welcher nicht phosphorsaures Natron hinzugesetzt worden ist. Wenn man bestimmt weifs, dass die Basen in der zu untersuchenden Substanz als Chlormetalle oder als salpetersaure Salze vorhanden sind (was man durch den anderen Theil der Analyse, durch welchen die Säure gefunden wird, erfährt) und wenn auch durch die Analyse selbst nur Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, aber keine Schwefelsäure hinzugekommen ist, so hat man nur nöthig, die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Porcellanschale bis zur Trockniss abzudampfen, und den Rückstand stark und anhaltend beim Zutritt der Luft in einem kleinen Platintiegel, oder, bei Gegenwart salpetersaurer Salze, in einem kleinen Porcellantiegel zu glühen. Im letzteren Fall kann man die Zerstörung der Salpetersäure befördern, wenn man zu dem geschmolzenen Salze vorsichtig allmälig etwas von einer organischen Materie, die aber keine feuerbeständigen Bestandtheile enthalten darf, hinzufügt, wodurch eine kleine Verpuffung entsteht. Nach dem Glühen wird die zu untersuchende Masse mit Wasser behandelt. Bestand sie vor dem Glühen nur aus Chlormetallen, so ist durchs Glühen beim Zutritt der Luft das Chlormagnesium theilweise zersetzt worden, und es hat sich Talkerde gebildet, welche mit mehr oder weniger unzersetztem Chlormagnesium verbunden ist. Die Menge des letzteren wird sehr unbedeutend, wenn die trockene Masse im Platintiegel einige Male von Neuem zum Glühen gebracht, vor jedem neuen Glühen aber mit etwas Wasser befeuchtet und ein Stückchen kohlensaures Ammoniak darauf gelegt wird. Durch die Behand-

lung mit Wasser bleibt Talkerde ungelöst, während die Alkalien als Chlormetalle sich darin auflösen und in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten sind. Diese kann nun entweder Chlorkalium, oder Chlornatrium, oder auch beide zugleich enthalten; man überzeugt sich davon auf die Weise, wie es S. 835 gezeigt worden ist.

Bestand indessen die Masse vor dem Glühen aus salpetersauren Salzen, so ist durchs Glühen die salpetersaure Talkerde in reine Talkerde verwandelt worden, die durch Wasser nicht aufgelöst wird, während die Alkalien, im salpetrichtsauren oder kohlensauren Zustande, sich darin auflösen und in der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit erkannt werden können.

Wenn aber in der zu untersuchenden Substanz die Basen an Schwefelsäure gebunden sind, so muss der Gang der Untersuchung ein ganz anderer sein, da die schwefelsaure Talkerde fast eben so wenig durchs Glühen zersetzt wird wie die schwefelsauren Alkalien. Andere Verbindungen, als schwefelsaure Salze, salpetersaure Salze oder Chlormetalle, können, wenn Talkerde zugegen ist, nicht füglich in leicht auflöslichen Substanzen enthalten sein. Wenn nun Schwefelsäure zugegen ist, so dampft man die Flüssigkeit ab, und glüht den Rückstand, um alle durch die Untersuchung erzeugten ammoniakalischen Salze zu verjagen. Enthält die zu untersuchende Verbindung, aufser schwefelsauren Salzen, noch salpetersaure Salze oder Chlormetalle, so setzt man zu der geglühten Masse etwas Schwefelsäure, und verdampft den hinzugesetzten Ueberschuss derselben durch gelindes Glühen. Man löst darauf den Rückstand in Wasser auf, und setzt zu der Auflösung eine Auflösung von essigsaurer Baryterde im Ueberschuss, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Die von derselben abfiltrirte Flüssigkeit enthält überschüssig zugesetzte essigsaure Baryterde, essigsaure Talkerde, und die Alkalien, wenn diese zugegen sind, an Essigsäure gebunden. Man dampft die Auflösung bis zur Trockniss ab, und glüht den trockenen Rückstand in einem kleinen Porcellanschälchen, oder besser in einem Platintiegel, in welchem auch vorher die Abdampfung geschehen kann. Nach dem Glühen übergiefst man den Rückstand mit Wasser; es bleiben dann kohlensaure Baryterde und kohlensaure Talkerde, oder, wenn das Glühen sehr stark gewesen ist, reine Talkerde ungelöst zurück, während die Alkalien, wenn diese zugegen sind, als kohlensaure Alkalien aufgelöst

werden. Es ist nun leicht, sich von der Gegenwart und der Natur der Alkalien in der Auflösung zu überzeugen, besonders wenn man sie durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt.

Statt der essigsauren Baryterde kann man sich auch des Barytwassers zur Fällung der Schwefelsäure aus der Auflösung der schwefelsauren Salze bedienen. Man fällt durch dasselbe zugleich neben der Schwefelsäure auch die Talkerde. Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man kohlensaures Ammoniak und kocht das Ganze, wodurch das überschüssige Barytwasser als kohlensaure Baryterde abgeschieden wird. In der getrennten Auflösung sind die Alkalien als kohlensaure Salze enthalten. Sollte sich darin auch noch kohlensaures Ammoniak finden, so kann dasselbe durchs Abdampfen gänzlich entfernt werden.

D. Bei dem Gange dieser Untersuchung ist es unmöglich, sich von der Gegenwart des Ammoniaks zu überzeugen. Man erkennt dasselbe, wenn ein Theil der zu untersuchenden Substanz mit Kalihydratauflösung übergossen und etwas erwärmt wird. Es zeigt sich dann ein ammoniakalischer Geruch, und ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Glasstab bringt, über der Oberfläche gehalten, weifse Nebel hervor.

2) Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.

Man übergiefst zuerst einen Theil der concentrirten Auflösung der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um durch das etwa entstehende Brausen sich von der Gegenwart der Kohlensäure oder des Schwefels zu überzeugen. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist von diesen nur Kohlensäure vorhanden, hat es aber den bekannten Geruch des Schwefelwasserstoffgases, so ist Schwefel als Schwefelmetall in der Verbindung. In diesem Fall kann übrigens auch noch Kohlensäure vorhanden sein, deren Gegenwart man indessen bei dem ferneren Gange der Analyse findet.

Einen anderen Theil der Auflösung der Verbindung, die neutral, oder wenigstens doch nicht sehr sauer sein muss, versetzt man mit einer Auflösung von Chlorbaryum. Statt der Chlorbaryumauflösung nimmt man eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, wenn in der Verbindung Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul enthalten sind. Entsteht dadurch ein Nieder-

schlag, so können Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, oder auch Borsäure in der Verbindung zugegen sein. Auch wenn Kohlensäure vorhanden ist, so wird dadurch ein Niederschlag beim Hinzufügen einer Auflösung eines Baryterdesalzes entstehen.

Man setzt darauf zum Niederschlag verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, oder statt dieser verdünnte Salpetersäure, wenn salpetersaure Baryterde angewandt worden war. Wird der durch das Baryterdesalz entstandene Niederschlag hierdurch, nach einem Zusatz einer gehörigen Menge von Wasser, vollständig aufgelöst, so ist keine Schwefelsäure in der Verbindung enthalten. Löst er sich mit Brausen auf, und erscheint er nicht wieder, wenn man die saure Auflösung (die aber doch nur so wenig Säure als möglich enthalten muss) kocht und mit Ammoniak sättigt, so rührt der durch das Baryterdesalz erzeugte Niederschlag wohl nur von Kohlensäure her, deren Gegenwart man auch schon vorher gefunden haben kann, indessen wenn auch Borsäure durch die Auflösung des Baryterdesalzes gefällt wurde, so kann meistentheils die borsaure Baryterde aus einer sauren Auflösung durch Ammoniak nicht gefällt werden, da dieselbe in geringen Mengen von Auflösungen der Ammoniaksalze, von Chlorbaryum und anderen Salzen auflöslich ist.

Löst sich der Niederschlag unter Brausen in der Säure auf, und erscheint er durch Sättigung mit Ammoniak wieder, so war Kohlensäure mit einer oder mehreren der genannten Säuren vorhanden. Ist dies indessen nicht der Fall, so können noch Phosphorsäure, Arseniksäure, selbst auch, doch ist dies unwahrscheinlicher, Borsäure in der Verbindung enthalten sein.

Die Gegenwart der Arseniksäure erkennt man durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoffwasser, nachdem man vorher die Auflösung mit schweflichter Säure und Chlorwasserstoffsäure behandelt hat. Die Anwesenheit eines Metalloxydes kann die Farbe des dadurch entstehenden Niederschlags nicht füglich undeutlich machen; denn wenn jene Säure vorhanden ist, so können nur Alkalien zugegen sein, weil die Arseniksäure mit Erden und Metalloxyden in Wasser unlösliche Verbindungen bildet, wenn dieselben nicht sauer sind. Man kann sich auch noch leichter durch das Löthrohr von der Anwesenheit der Arseniksäure überzeugen, so wie auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd (S. 381) und durch schwe-

felsaure Magnesia mit einem Zusatz von Ammoniak (Seite 380). (Beide Reagentien geben aber auch Fällungen, wenn Phosphorsäure vorhanden ist.)

Die Gegenwart der Borsäure erkennt man, wenn man zu der Verbindung Schwefelsäure und Alkohol setzt und diesen anzündet, an der grünlichen Farbe der Flamme, so wie auch daran, dass, wenn man in die mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzte Auflösung der Verbindung Curcumapapier taucht, und dies trocknet, es nach dem Trocknen mit brauner Farbe erscheint. Die Gegenwart der Phosphorsäure ist schwerer zu entdecken. Hat man sich von der Abwesenheit der Arseniksäure und der Borsäure überzeugt, so wird die Gegenwart der Phosphorsäure dadurch bewiesen, dass die concentrirte Auflösung der Verbindung, mit einer Auflösung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium versetzt, einen Niederschlag erzeugt, der durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verschwindet, und durch Sättigung mit Ammoniak wieder erscheint, oder dass, wenn eine kleine Menge der Auflösung der Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Salpetersäure und mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt wird, durchs Erhitzen eine gelbe Fällung erscheint (S. 525). Sind aber jene Säuren, oder nur eine oder einige derselben vorhanden, so muss man sich auf andere Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure überzeugen.

Ist von jenen Säuren blofs Arseniksäure vorhanden, so scheidet man diese durch Schwefelwasserstoffwasser ab, nachdem vorher die Auflösung mit schweflichter Säure und Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist. In der abfiltrirten und vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit kann man sich von der Gegenwart der Phosphorsäure durch mehrere Reagentien überzeugen, namentlich durch schwefelsaure Magnesia mit einem Zusatz von Ammoniak, durch molybdänsaures Ammoniak, oder auch durch salpetersaures Silberoxyd. In letzterem Fall muss indessen der Schwefelwasserstoff mit grofser Sorgfalt aus der Flüssigkeit entfernt worden sein. — Ist zugleich Borsäure vorhanden, so wird diese durch Bräunung des Curcumapiers nach dem Trocknen erkannt.

Ist in der concentrirten Auflösung der Verbindung durch eine Auflösung von Chlorbaryum ein Niederschlag erzeugt worden, der durch hinzugesetzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure nicht wieder verschwindet, oder wovon nur

ein Theil aufgelöst wird, so ist in der Verbindung Schwefelsäure vorhanden. Ob nun neben dieser noch Arseniksäure, Phosphorsäure oder Borsäure zugegen sind, erfährt man bei Untersuchung der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit auf die Weise, wie es so eben angeführt worden ist.

Von der Gegenwart einer Chlorverbindung überzeugt man sich, wenn in der Auflösung der zu untersuchenden Substanz eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag bewirkt, der durch verdünnte Salpetersäure nicht wieder verschwindet.

Die Gegenwart der Salpetersäure endlich erkennt man leicht an der entstehenden schwarzbraunen Färbung, wenn man etwas von der Auflösung der Verbindung mit einem gleichen Volumen von concentrirter Schwefelsäure mengt, und dann einige Tropfen einer Eisenoxydulsalzauflösung hinzufügt.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die sich in Wasser entweder nur theilweise oder gar nicht auflösen lassen, hingegen in Säuren auflöslich sind, und deren Bestandtheile sich unter denen befinden, die S. 800 aufgeführt worden.

Zu diesen Verbindungen gehören die, welche S. 811 genannt sind. Aufser diesen können nach dieser Anleitung noch alle Legirungen untersucht werden, welche die Metalle der Basen enthalten, die S. 800 aufgezählt worden sind.

Die zu untersuchende Verbindung wird zuerst mit Wasser behandelt. Löst sich ein Theil derselben darin auf, so wird diese Auflösung eben so untersucht, wie es im vorigen Abschnitt angegeben worden ist. — Löst sie sich darin nicht, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure, oder, wenn Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul vorhanden sind, in Salpetersäure auf. Die Einwirkung unterstützt man durch die Wärme, besonders wenn Schwefelmetalle zugegen sind. In diesem Fall kann man

sich häufig auch mit vielem Vortheil des Königswassers bedienen, welches, wie schon S. 721 erwähnt wurde, auch Verbindungen angreift, auf welche Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure einzeln ohne Wirkung sind.

Auf dieselbe Weise, wie man mit den in Wasser ganz unlöslichen Substanzen verfährt, behandelt man den Theil der Verbindung, der als Rückstand bleibt, wenn die Verbindung theilweise durch Wasser aufgelöst worden ist.

Die Metalllegirungen sind meistentheils in Salpetersäure, einige wenige auch schon in Chlorwasserstoffsäure löslich; noch andere werden nur durch Königswasser gelöst. Man ersieht dies aus der Löslichkeit der einzelnen Metalle in den verschiedenen Säuren, von welcher in der ersten Abtheilung dieses Bandes bei den einzelnen Metallen gehandelt worden ist. Es soll übrigens noch weiter unten von der Analyse der Legirungen die Rede sein.

1) Gang der Analyse, um die Basen zu finden.

Der Gang der Analyse, um in der sauren Auflösung die Basen zu finden, ist zwar in vielen Stücken dem ähnlich, der in dem Abschnitt S. 822 bei der Analyse der in Wasser löslichen Verbindungen angegeben ist; er erhält indessen einige Modificationen, weil es bei jener Anleitung nicht nöthig war, Rücksicht auf Erden und eigentliche Metalloxyde zu nehmen, wenn Phosphorsäure, Arseniksäure, Kohlensäure und selbst in manchen Fällen Borsäure vorhanden waren, und weil umgekehrt, wenn diese zugegen waren, die Abwesenheit der Erden und Metalloxyde dadurch schon hinlänglich bewiesen wurde, da die Verbindungen, welche sie unter einander bilden, im Wasser unlöslich sind, wenigstens wenn sie keinen grofsen Ueberschuss von Säure enthalten. Aus demselben Grunde war es nicht nöthig, auf Schwefel zu untersuchen, wenn eigentliche Metalloxyde in der Verbindung zugegen waren.

A. Man setzt zur sauren Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, und behandelt darauf den entstandenen Niederschlag mit Schwefelammonium gerade auf dieselbe Weise, wie es in der Anleitung, Seite 824, angegeben worden ist. Man kann sich durch das Löthrohr vorläufig von der Gegenwart des Arseniks oder der Arseniksäure in der zu untersuchenden Verbindung überzeugt haben, um vor der Anwendung mit Schwe-

felwasserstoffwasser die Auflösung mit schweflichter Säure zu behandeln; das in den gefällten Schwefelmetallen enthaltene Schwefelarsenik löst sich dann ebenfalls im Schwefelammonium auf. Wenn nun zu gleicher Zeit noch Zinnoxyd und Antimonoxyd vorhanden sind, so überzeugt man sich von der Gegenwart dieser Metalle in der Auflösung der Schwefelverbindungen derselben in Schwefelammonium am besten auf folgende Weise: Aus der filtrirten Auflösung der Schwefelmetalle fällt man dieselben durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und behandelt sie im frisch gefällten Zustande in der Kälte mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Diese löst vorzugsweise das Schwefelarsenik auf, während Schwefelantimon und Schwefelzinn nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden. Man muss aber die Schwefelmetalle nicht zu kurze Zeit mit kohlensaurem Ammoniak in Berührung lassen, und das Ganze öfters umschütteln oder umrühren. Aus der Auflösung in kohlensaurem Ammoniak fällt man das aufgelöste Schwefelarsenik durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Bei dieser Sättigung muss man vorsichtig sein. Da nämlich das aufgelöste Schwefelarsenik sich gewöhnlich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet, so kann der gröfste Theil derselben verloren gehen, wenn durch das plötzlich vermittelst der Chlorwasserstoffsäure entbundene Kohlensäuregas die Flüssigkeit aus dem Gefäfse übersteigt. Das erhaltene Schwefelarsenik wird mit Cyankalium geschmolzen, um daraus das Arsenik metallisch und sublimirt darzustellen. — Das vom kohlensauren Ammoniak nicht gelöste Schwefelzinn und Schwefelantimon behandelt man wie S. 826 gezeigt worden ist.

Haben sich die durch Schwefelwasserstoffwasser aus der sauren Auflösung der Verbindung gefällten Schwefelmetalle nicht gänzlich oder gar nicht in Schwefelammonium aufgelöst, so können in der Verbindung noch Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugegen sein. Man erkennt diese Metalle gerade eben so, wie es im vorhergehenden Abschnitte, S. 827, angegeben worden ist.

B. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage getrennt ist, der durch Schwefelwasserstoffwasser entstanden war, wird dann auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitt erwähnt worden ist, darauf untersucht, ob noch feuerbeständige Basen darin enthalten sind. Ist dies der Fall, so übersättigt man die Auflösung mit

Ammoniak, und fügt dann Schwefelammonium hinzu. Der dadurch entstandene Niederschlag kann herrühren von der Gegenwart des Eisenoxyds, des Eisenoxyduls, des Nickeloxyds, des Kobaltoxyds, des Zinkoxyds, des Manganoxyduls und der Thonerde; es können aber auch in diesem Niederschlage noch Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde enthalten sein, wenn diese an Phosphorsäure oder Borsäure gebunden sind. Diesen Niederschlag behandelt man im Anfange fast eben so, wie es bei der Untersuchung der unter ähnlichen Umständen gefällten Basen im vorigen Abschnitt angegeben worden ist. Er wird mit Chlorwasserstoffsäure oder Königswasser digerirt, und die filtrirte Auflösung im ersteren Falle mit Salpetersäure erhitzt.

Darauf setzt man zur Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure. Sind nun Baryterde und Strontianerde in der Auflösung enthalten, so werden sie dadurch, besonders erstere, vollständig, wenn auch nicht sogleich, doch nach einiger Zeit als schwefelsaure Baryterde und Strontianerde niedergeschlagen. Auch Kalkerde, wenn eine grofse Menge davon vorhanden und die Auflösung nicht zu verdünnt ist, wird zum Theil gefällt. Man filtrirt den Niederschlag, ohne ihn auszusüfsen, und behandelt ihn darauf mit vielem Wasser; wird dadurch keine schwefelsaure Kalkerde aufgelöst, so kann er nur schwefelsaure Strontianerde und Baryterde enthalten; wird aber ein Theil davon aufgelöst, so kann neben der Baryterde und Strontianerde noch Kalkerde zugegen sein. Von der Gegenwart derselben in der filtrirten Flüssigkeit kann man sich dann leicht durch die Auflösung eines oxalsauren Salzes überzeugen. Den ungelösten Rückstand, der aus schwefelsaurer Strontianerde und Baryterde bestehen kann, prüft man nach Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron, auf die Weise, wie es im vorigen Abschnitte, S. 833, angegeben worden ist.

Die von den schwefelsauren Erden abfiltrirte saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Dadurch werden vorzüglich nur Eisenoxyd und Thonerde gefällt, aber auch Talkerde, wenn Phosphorsäure in der Flüssigkeit ist. Man behandelt den Niederschlag mit einer Auflösung von Kalihydrat und kocht ihn damit, wodurch Eisenoxyd und Talkerde unaufgelöst bleiben, und ihre Phosphorsäure gröfstentheils verlieren, während Thonerde sich auflöst und aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von Chlorammonium niedergeschlagen werden

kann. In dem unaufgelöst gebliebenen Rückstand erkennt man leicht die Gegenwart des Eisenoxyds durchs Löthrohr, die der Talkerde aber schwerer. Man muss deshalb diesen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflösen, zu der Auflösung dann Weinsteinsäure hinzufügen, sie mit Ammoniak übersättigen, und dann eine Auflösung von phosphorsaurem Natron dazusetzen. Das Eisenoxyd bleibt aufgelöst; etwa vorhandene Magnesia wird aber als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

In der Flüssigkeit, die von dem durch Uebersättigung mit Ammoniak entstandenen Niederschlage, der Eisenoxyd, Thonerde und Talkerde enthalten kann, abfiltrirt worden ist, kann auch die gröfsere Menge des Nickeloxyds, Kobaltoxyds, Manganoxyduls und des Zinkoxyds zugegen sein. Sie wird ganz eben so geprüft, wie es im vorigen Abschnitte, S. 829, angegeben worden ist.

C. Die Flüssigkeit, die von dem Niederschlage abfiltrirt worden ist, der durch Schwefelammonium entstand, nachdem vorher die Auflösung durch Ammoniak übersättigt worden war, wird zuerst darauf untersucht, ob sie noch feuerbeständige Bestandtheile enthält, und, wenn dies der Fall ist, gerade so untersucht, wie es bei der Flüssigkeit im Theile *C.* des vorigen Abschnittes, S. 832 gezeigt worden ist. — Es ist nur noch zu bemerken, dass es kaum nöthig ist, auf die Anwesenheit der Alkalien zu untersuchen, weil diese mit den Säuren, von denen hier die Rede ist, im Wasser auflösliche Salze bilden.

2) Gang der Analyse, um die Säuren zu finden.

Die Auffindung mancher derselben ist weit schwieriger bei diesen Verbindungen, als bei denen, die im Wasser löslich sind.

Die Anwesenheit der Kohlensäure in allen, und des Schwefels in einigen dieser zu untersuchenden Substanzen erkennt man durch das Brausen, welches entsteht, wenn ein Theil der Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird. Ist das mit Brausen entweichende Gas geruchlos, so ist nur Kohlensäure in der Verbindung, riecht es aber nach Schwefelwasserstoff, so können, wie schon S. 838 bemerkt worden, Schwefel allein und Schwefel mit Kohlensäure zusammen in der

Verbindung enthalten sein. In diesem Falle untersucht man das entweichende Gas auf Kohlensäure. Man übergieſst deshalb die zu untersuchende Verbindung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in einem Glase, das mit einem Korke verschlossen wird, der mit einem kleinen, zweimal rechtwinklicht gebogenen Entbindungsrohre versehen ist, und leitet das Gas durch eine Auflösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium, zu der man etwas Ammoniak gesetzt hat, oder fast besser noch durch Kalkwasser. Entsteht durch das durchströmende Gas ein weiſser Niederschlag, der sich mit Brausen in Chlorwasserstoffsäure löst, so ist Kohlensäure in der Verbindung. Es ist hierbei nothwendig, die Flüssigkeit gegen den Zutritt der Luft zu schützen.

Ein Theil der Verbindung wird in Chlorwasserstoffsäure, oder bei Anwesenheit von Silberoxyd, Quecksilberoxydul oder Bleioxyd in Salpetersäure aufgelöst. Zu der mit Wasser verdünnten Auflösung setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, oder, wenn statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure angewandt ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Entsteht dadurch ein weiſser Niederschlag, so ist in der Verbindung Schwefelsäure enthalten. Wird ein Theil der Verbindung mit Salpetersäure erhitzt, und entsteht dadurch eine Einwirkung unter Entwickelung von braunrothen Dämpfen und unter Abscheidung von Schwefel, und giebt dann erst die mit Wasser verdünnte und filtrirte Flüssigkeit einen Niederschlag, wenn eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde hinzugefügt wird, so ist in der Verbindung ein Schwefelmetall. Wenn der Schwefel an Quecksilber gebunden ist, muss statt der Salpetersäure Königswasser genommen werden. In diesem Falle entwickelt sich nicht salpetrichte Säure, sondern Chlor. (Man vergleiche hiermit das, was in einem früheren Abschnitte, S. 812, gesagt worden ist).

Man löst einen Theil der Verbindung in Salpetersäure, wenn es möglich ist in der Kälte, auf, und setzt zu der mit Wasser verdünnten Auflösung etwas von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein weiſser käsichter Niederschlag, so ist ein Chlormetall in der Verbindung. Da sich Quecksilberchlorür nicht in Salpetersäure, wenigstens in der Kälte nicht in verdünnter, sondern nur in mehr concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen und in Königswasser auflöst, so muss, wenn dies Chlorür vorhanden ist, ein Theil der Verbindung mit Kalihydratauflösung, oder besser mit einer Auflösung von kohlensaurem

Natron auf die Weise behandelt werden, wie es S. 818 angegeben worden ist.

Es ist hier zu bemerken, dass sowohl Schwefelsäure als auch Chlor in den zu untersuchenden Substanzen, wenn sie in Salpetersäure in der Kälte löslich sind, nur besonders als basische Verbindungen vorkommen können.

Darauf untersucht man, ob die Verbindung, mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen, wenn dieser angezündet wird, der Flamme desselben jene grüne Farbe mittheilt, wodurch sich die Gegenwart der Borsäure zeigt. Durch Behandlung der Auflösung der Substanz in Chlorwasserstoffsäure mit Curcumapapier bestätigt man dann leicht die Gegenwart der Borsäure.

Von der Gegenwart der Salpetersäure überzeugt man sich, wenn man einen Theil der Auflösung der Verbindung in verdünnter Schwefelsäure mit einem gleichen Volumen von concentrirter Schwefelsäure mengt, und dann Eisenoxydullösung hinzufügt, durch die entstehende schwarze Färbung. Ist die Salpetersäure in der zu untersuchenden Substanz als eine Verbindung enthalten, die sich nicht gut in verdünnter Schwefelsäure auflöst, wie z. B. mit Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd und anderen Oxyden, welche mit derselben basische Salze bilden, so ist es am besten, diese Verbindungen mit einer Kalihydratlösung zu behandeln, einen Theil der filtrirten Kalilösung mit einem gleichen Volumen von concentrirter Schwefelsäure zu vermengen, und dann die Eisenoxydullösung hinzuzufügen.

Die Gegenwart oder Abwesenheit der Arseniksäure ist schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, dargethan worden.

Die Phosphorsäure entdeckt man am schnellsten und sichersten in der Auflösung durch molybdänsaures Ammoniak (S. 525). Man muss sich dann aber zuerst von der Abwesenheit der Arseniksäure überzeugt haben, die gegen molybdänsaures Ammoniak ein ähnliches Verhalten wie Phosphorsäure zeigen kann. Ist Arseniksäure vorhanden, so kann man die Gegenwart der Phosphorsäure erst finden, wenn erstere als Schwefelarsenik aus der Flüssigkeit entfernt worden ist.

In Ermangelung des molybdänsauren Ammoniaks ist freilich die Gegenwart der Phosphorsäure oft schwer zu finden. Man kann dann zuerst durch das Löthrohr, am besten nach Fuchs Angabe (S. 534), nach Phosphorsäure suchen, nachdem man sich vorher von der Abwesenheit der Borsäure überzeugt hat. Auf

nassem Wege ist die Auffindung dieser Säure oft umständlich. Bestehen die Basen der zu untersuchenden Verbindung nur aus Metalloxyden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, so untersucht man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagens bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, auf Phosphorsäure, nach der Methode, welche S. 531 angegeben worden ist; vorher muss aber die Auflösung durch Erhitzen von dem Schwefelwasserstoff befreit werden. Es versteht sich ferner von selbst, dass wenn man die Phosphorsäure in dieser Flüssigkeit durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entdecken will, die Verbindung in Salpetersäure und nicht in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst sein muss. Fällt man die Phosphorsäure durch eine Auflösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, nachdem man die Flüssigkeit vorher ammoniakalisch gemacht hat, so muss man sich immer überzeugen, dass der entstandene Niederschlag wirklich phosphorsaure Kalkerde oder Baryterde sei. Zu dem Ende untersucht man ihn auf Borsäure, und überzeugt sich dann durchs Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure.

Bestehen die Basen hingegen aus solchen Metalloxyden, die aus der ammoniakalisch gemachten sauren Auflösung durch Schwefelammonium gefällt werden, also aus Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, so versetzt man die Flüssigkeit, welche von dem durch dieses Reagens bewirkten Niederschlage abfiltrirt worden ist, zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und digerirt sie so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht; darauf trennt man sie von dem abgeschiedenen Schwefel durch Filtration, und untersucht sie auf dieselbe Weise. Es ist wohl kaum nöthig, hier noch einmal zu bemerken, dass man immer Salpetersäure statt der Chlorwasserstoffsäure nehmen muss, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd anwenden will.

Bestehen die Basen aus Thonerde, Talkerde, Kalkerde, Strontianerde und Baryterde, so ist die Auffindung der Phosphorsäure schwerer, vorzüglich wenn zugleich auch Metalloxyde zugegen sind, die nur durch Schwefelammonium gefällt werden können. Sind hingegen diese Erden allein oder mit solchen Metalloxyden in der Verbindung, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden können, so kann die Phosphorsäure auf folgende Weise gefunden werden: Die saure Auflösung, nachdem die Metalloxyde, die durch Schwefelwasser-

stoffwasser niedergeschlagen werden können, durch dasselbe entfernt worden sind, wird durch Ammoniak übersättigt. Dadurch werden die Erden gefällt, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden waren. Waren nun blofs Kalkerde, Strontianerde und Baryterde zugegen, so ist die Fällung derselben durch Ammoniak ein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man muss sich nur in dem Niederschlage von der Abwesenheit der Borsäure, und durch das Löthrohr von der Gegenwart der Phosphorsäure überzeugen. Ist auch Talkerde zugegen, so wird sie bei Gegenwart von Phosphorsäure durch Ammoniak ebenfalls gefällt, wenn auch so viel Chlorammonium in der Flüssigkeit ist, dass bei Abwesenheit der Phosphorsäure die Talkerde durch Ammoniak nicht gefällt werden würde. Auch die Thonerde wird gefällt, aber die Fällung derselben durch Ammoniak ist kein Beweis für die Gegenwart der Phosphorsäure; man muss die gefällte Thonerde auf einen Phosphorsäuregehalt auf die Weise untersuchen, wie es Seite 528 angeführt worden ist.

Sind nun aber diese Erden in der zu untersuchenden Substanz zugleich mit Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul, und noch mit Metalloxyden, die aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt werden, zugleich vorhanden, so muss man die Untersuchung auf eine ganz andere Weise anstellen. Man löst die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure, oder, wenn man bei der Auffindung der Phosphorsäure nicht eine Silberoxydauflösung anwenden will, in Chlorwasserstoffsäure auf, und schlägt durch Schwefelwasserstoffwasser die dadurch fällbaren Metalloxyde nieder; die abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und versetzt sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Baryterde und die Strontianerde gefällt werden. Auch die Kalkerde kann dadurch niedergeschlagen werden, wenn noch zu der Flüssigkeit eine hinlängliche Menge von Alkohol hinzugesetzt wird. Man filtrirt die Flüssigkeit vom erhaltenen Niederschlage ab, und erhitzt sie, im Fall dass auch Kalkerde gefällt worden ist, so lange, bis der Alkohol sich davon verflüchtigt hat. Wenn nun weder Talkerde noch Thonerde vorhanden sind, sondern nur Metalloxyde, die durch Schwefelammonium gefällt werden können, so macht man die Flüssigkeit ammoniakalisch, fällt die Oxyde durch dieses Reagens, und findet die Phosphorsäure auf

die beschriebene Weise in der abfiltrirten Flüssigkeit. Sind jene beiden Erden aber auch zugegen, so setzt man zu der Flüssigkeit, ohne Schwefelammonium hinzugefügt zu haben, eine Auflösung von Kalihydrat im Ueberschuss, und kocht das Ganze. Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Talkerde werden gefällt, freilich in den meisten Fällen auch mit kleinen Antheilen von Phosphorsäure, doch bleibt der gröfsere Theil derselben noch in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten, und kann in dieser nun auf die Weise entdeckt werden, dass man die Auflösung etwas mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und dann eine Auflösung von Chlorbaryum hinzufügt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entsteht, wenn vorher Schwefelsäure zur Fällung der Baryterde, der Strontianerde, oder auch der Kalkerde hinzugesetzt worden war; man filtrirt denselben, und in der abfiltrirten Flüssigkeit bringt dann Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Baryterde hervor. — Wenn aber Zinkoxyd und Thonerde zugegen sind, so löst sich die Phosphorsäure, wenn sie vorhanden ist, mit ihnen in der Lösung des Kalihydrats. Ist Zinkoxyd allein vorhanden, so schlägt man es aus der Auflösung in Kali durch Schwefelammonium nieder, und findet dann in der abfiltrirten Flüssigkeit die Gegenwart der Phosphorsäure. Ist Thonerde allein in der alkalischen Auflösung enthalten, so findet man dann die Gegenwart der Phosphorsäure auf die Weise, wie es S. 524 angegeben worden ist. Sind aber beide zusammen vorhanden, so wird zu der Auflösung im Kalihydrat Schwefelammonium gesetzt. Hierdurch wird nur das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, die Thonerde aber bleibt mit der Phosphorsäure aufgelöst, wenn eine hinreichende Menge Kali vorhanden ist. Nachdem man in der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit das Schwefelammonium zerstört hat, findet man die Gegenwart der Phosphorsäure und der Thonerde nach der Seite 528 angeführten Methode.

Man sieht hieraus, dass die sonst mit so grofsen Schwierigkeiten verbundene Auffindung der Phosphorsäure in zusammengesetzten Verbindungen sehr leicht wird, wenn man sich des molybdänsauren Ammoniaks bedient, und dass also dies letztere ein ganz besonders schätzbares Reagens ist. Nur bei Gegenwart von Arseniksäure kann die der Phosphorsäure verkannt werden, und deshalb muss man vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks nicht eher auf Phosphorsäure prüfen, als

bis die Arseniksäure als Schwefelarsenik aus der Flüssigkeit abgeschieden worden ist.

Die Analyse der in Wasser unlöslichen Verbindungen kann in einigen Fällen erleichtert werden, wenn man die zu untersuchende Substanz mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von kohlensaurem Kali oder Natron mengt, und das Gemenge schmelzt. Hat man gleiche Atome von beiden kohlensauren Alkalien angewandt, so kann in den meisten Fällen das Schmelzen in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stattfinden. Bisweilen schmilzt das Ganze nicht, sondern sintert nur stark zusammen, aber dessen ungeachtet ist doch gewöhnlich eine vollkommene Zersetzung bewirkt worden. Bei Gegenwart von Arseniksäure, deren Gegenwart man vorher in der zu untersuchenden Substanz durch das Löthrohr gefunden haben muss, darf ein Platintiegel nicht angewandt werden, weil derselbe stark verdorben werden könnte. Ebenso kann auch der Platintiegel angegriffen werden, wenn in der zu untersuchenden Substanz leicht reducirbare Metalloxyde, wie Bleioxyd, Wismuthoxyd, Antimonoxyd enthalten sind. Wenn die ausgeschiedenen Metalloxyde durchs Erhitzen ihren Sauerstoff gänzlich verlieren, wie Silberoxyd (und Goldoxyd), so darf eben so wenig ein Platintiegel gebraucht werden. In diesen Fällen einen kleinen Porcellantiegel anzuwenden, ist nur dann rathsam, wenn man denselben von guter Beschaffenheit haben kann, da durch das Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bei vielen Porcellantiegeln die Glasur leicht stark angegriffen, und die zu untersuchende Substanz durch Kieselsäure und Thonerde bedeutend verunreinigt werden kann. Man muss dann lieber die Untersuchung entweder auf die so eben beschriebene Weise auf nassem Wege, oder nach einer weiter unten anzugebenden Methode ausführen.

Sind Schwefelmetalle vorhanden, so setzt man zu dem kohlensauren Alkali etwas salpetersaures Alkali; aber auch dann kann bisweilen der Platintiegel angegriffen werden, doch besonders nur, wenn Metalle vorhanden sind, die leicht reducirbare Oxyde bilden.

Nach dem Schmelzen behandelt man die geglühte Masse längere Zeit mit Wasser, und wenn sich Alles in demselben gehörig zertheilt hat, trennt man die Auflösung vom Ungelösten. Bei dieser Methode hat man den Vortheil, die Säuren, ge-

trennt von den Basen, in der Auflösung zu erhalten. Das Unaufgelöste besteht aus den Basen; sie sind theils im kohlensauren Zustande, wie die alkalischen Erden, theils blofs als Oxyde darin enthalten, theils aber auch kann sich die Base in Metall verwandelt haben, wie beim Silberoxyd (und beim Goldoxyd).

Die wässerige Auflösung enthält aufser dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Alkali die Säuren, welche mit den Basen in der zu untersuchenden Substanz enthalten waren, namentlich Schwefelsäure (auch wenn Verbindungen davon vorhanden sind, die selbst in Säuren unlöslich oder schwerlöslich sind, wie die Verbindungen der Schwefelsäure mit den alkalischen Erden und dem Bleioxyd), Chlor, Borsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure. (Die Verbindungen der letzteren Säure werden indessen, wie schon oben bemerkt, besser auf nassem Wege untersucht).

Diese Art der Untersuchung war besonders früher, vor dem Gebrauch des molybdänsauren Ammoniaks zur Auffindung der Phosphorsäure mehr als jetzt, zu empfehlen. Denn gerade einige der wichtigsten phosphorsauren Salze, namentlich die phosphorsauren alkalischen Erden und phosphorsaure Magnesia werden nur unvollkommen durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt, und auch Thonerde wird dadurch nicht von der Phosphorsäure getrennt (S. 532).

Diese Methode ist mithin besonders nur anzuwenden, wenn die eigentlichen Metalloxyde, also die Oxyde von Nro. 9. bis Nro. 25. in der zu untersuchenden Substanz enthalten sind, namentlich Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxydul (das durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in Eisenoxyd verwandelt wird), Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd (das zu Metall reducirt wird), Goldoxyd (welches indessen wohl nicht bei diesen Untersuchungen vorkommen kann, und ebenfalls zu Metall reducirt werden würde), Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd. (Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd würden sich zersetzen und das Metall sich verflüchtigen.)

Das Ungelöste wird durch Digestion in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Dabei thut man nicht gut, das ganze Filtrum mit dem Ungelösten mit Chlorwasserstoffsäure zu digeriren, sondern es ist besser, den Niederschlag etwas zu trocknen, um ihn vom Filtrum möglichst trennen zu können, und ihn ohne dieses in der Säure aufzulösen. Es ist dies besonders nöthig, wenn man statt der Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure zur Auflösung wählen

muss, im Fall nämlich Oxyde vorhanden sind, die nur in dieser Säure auflöslich sind.

Die Auflösung der Basen in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure wird, um jene zu finden, gerade so behandelt, wie es in einem früheren Abschnitt dieser Abtheilung, S. 824, ausführlich gezeigt worden ist. Denn da die Basen von den Säuren, mit welchen sie im Wasser unlösliche Verbindungen bildeten, getrennt sind, so hat die Bestimmung derselben keine Schwierigkeit, und geschieht nach der so eben gegebenen Anleitung. — Nur bei Gegenwart von Zinnoxydul und von Zinnoxyd geschieht keine vollständige Auflösung in Chlorwasserstoffsäure (S. 253). Auch würde sich dann etwas Zinnoxyd in der wässerigen alkalischen Flüssigkeit auflösen, das sich indessen nach einiger Zeit von selbst wieder ausscheidet.

Die wässerige Auflösung, welche die an Alkali gebundenen Säuren, nebst dem überschüssigen kohlensauren Alkali enthält, wird so behandelt, wie es S. 838 gezeigt worden ist. Die Gegenwart der Salpetersäure und der Kohlensäure können bei diesem Gange der Untersuchung nicht gefunden werden; erstere nicht, weil sie beim Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, letztere nicht, weil ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali bei der Untersuchung angewandt worden ist. Man erkennt diese in anderen Theilen der zu untersuchenden Substanz.

Bei der Untersuchung mehrerer in Wasser unlöslichen Verbindungen kann noch ein anderer Weg eingeschlagen werden, der die Analyse wesentlich erleichtert oder wenigstens verkürzt.

Man mengt die zu untersuchende Verbindung in fein geriebenem Zustande mit dem dreifachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Theilen trockenem kohlensauren Natron und Schwefel und schmelzt das Gemenge in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die geschmolzene und erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und das Aufgelöste von dem Ungelösten, das in den meisten Fällen von schwarzer Farbe sein wird, abfiltrirt. Das Waschwasser wird in einem anderen Becherglase gesammelt, als die Auflösung, da es oft trübe durchs Filtrum zu gehen pflegt. Man braucht daher das Auswaschen nicht lange fortzusetzen, auch das Waschwasser gar nicht, sondern nur die Auflösung zur Untersuchung anzuwenden.

In der Auflösung sind die Säuren der zu untersuchenden Verbindung enthalten, namentlich die Phosphorsäure, die Borsäure, die Schwefelsäure, wenn diese in der Verbindung enthalten gewesen sein sollte, und ebenso auch das Chlor. Aber aufserdem enthält die Auflösung noch die Arseniksäure als Schwefelarsenik mit Schwefelnatrium verbunden, so wie als Schwefelmetalle noch alle die Oxyde, welche in einer Auflösung von Schwefelnatrium auflöslich sind, also die des Antimons, des Zinns, des Goldes, und zum Theil, aber nur zum geringen Theil, die des Quecksilbers. Unaufgelöst bleiben die Schwefelmetalle des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleis, des Cadmiums, des Eisens, des Nickels, des Kobalts, des Zinks und des Mangans, so wie der gröfste Theil von dem des Quecksilbers. — War Thonerde vorhanden, so ist ein geringer Theil derselben in der Auflösung enthalten, der gröfste Theil aber befindet sich in dem unlöslichen Rückstande, und ist dann von einem solchen Zustande der Dichtigkeit, dass er schwer in Chlorwasserstoffsäure und nur durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure leichter gelöst wird. Sind Talkerde und alkalische Erden zugegen, so sind sie in dem unlöslichen Rückstande, aber wenn sie in der zu untersuchenden Substanz an Phosphorsäure gebunden waren, so sind sie durchs Schmelzen mit dem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel nur wenig zersetzt worden, wenigstens nicht mehr, als durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali allein. (Waren die alkalischen Erden, namentlich Baryterde in der Verbindung an Schwefelsäure gebunden, so werden sie durchs Schmelzen mit dem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron nicht zersetzt.) Sind aber diese Erden mit Arseniksäure verbunden gewesen, so erfolgt eine vollständige Zersetzung; die Arseniksäure ist ganz als Schwefelarsenik in der Auflösung, und die Erden sind im kohlensauren Zustande in dem unlöslichen Rückstande, mit Ausnahme der Talkerde, welche durch die Hitze des Schmelzens die Kohlensäure verloren haben kann.

Man sieht hieraus, dass diese Methode der Analyse besonders vortheilhaft ist, wenn als Basen nur sogenannte eigentliche Metalloxyde, oder die Basen von Nro. 9. bis Nro. 25. (S. 800), und nicht Erden in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind.

Die Untersuchung zerfällt nun in die der Auflösung und in die des unlöslichen Rückstandes.

A. Untersuchung der Auflösung.

Man übersättigt dieselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, was wegen des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases mit einiger Vorsicht geschehen muss. Es ist anzurathen, nicht mit einem Mal ein Uebermaafs der Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, sondern nur so viel, dass die Flüssigkeit noch etwas alkalisch bleibt, das Ganze dann längere Zeit an einem erwärmten Orte stehen zu lassen, und darauf erst einen kleinen Ueberschuss der Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. (Diese Vorsicht ist nothwendig, damit in dem sich bildenden Niederschlag möglichst wenig von dem ölartigen Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel enthalten sei.) Es wird durch die Chlorwasserstoffsäure eine bedeutende Menge von Schwefel gefällt, zugleich fallen aber auch die Schwefelverbindungen des Arseniks, des Antimons, des Zinns, des Goldes und eine kleine Menge der Schwefelverbindung des Quecksilbers. Aufgelöst bleiben die Säuren der zu untersuchenden Verbindung, namentlich die Phosphorsäure und die Borsäure.

a) In der Auflösung, nachdem sie von allem Schwefelwasserstoff befreit worden ist, erkennt man leicht die Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammoniak, oder in Ermangelung desselben durch andere Reagentien, namentlich nach Uebersättigung der Flüssigkeit durch Ammoniak, durch die Auflösung eines Gemisches von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak.

Die Gegenwart der Borsäure findet man durch Curcumapapier, und nachdem man einen Theil der Auflösung mit Alkohol vermischt, und das Ganze angezündet hat, durch die grüne Flamme.

Die Gegenwart des Chlors, wenn dasselbe in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war, kann bei diesem Gange der Untersuchung nicht erwiesen werden, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung der geschmolzenen Masse gesetzt hat. Vermuthet man Chlor in der Verbindung, und will man die Gegenwart desselben finden, so muss die Auflösung der mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzenen Verbindung nicht durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure übersättigt werden, sondern man muss dazu verdünnte Schwefelsäure wählen. Man kann dann in der mit Säure übersättigten Flüssigkeit die Gegen-

wart des Chlors unmittelbar durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd entdecken. Da dieselbe jedoch noch Spuren von freiem Schwefelwasserstoff enthalten könnte, wenn dasselbe nicht sorgfältig verjagt worden ist, so wäre es möglich, dass das gefällte Chlorsilber nicht die ihm eigenthümliche weifse Farbe hat, sondern durch eingemengtes Schwefelsilber mehr oder weniger schwarz oder grau gefärbt ist. Es ist daher anzurathen, zur Auflösung vor dem Zusetzen des salpetersauren Silberoxyds erst etwas von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hinzuzufügen, um den etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff zu zerstören (S. 740), und dann erst nach dem Filtriren salpetersaures Silberoxyd hinzuzufügen, um durch das fallende Chlorsilber sich von der Gegenwart des Chlors zu überzeugen.

Schwefelsäure, wenn dieselbe auch in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein sollte, kann bei dieser Untersuchung nicht erkannt werden, da sich bei der Einwirkung des Schwefels auf kohlensaures Natron Schwefelsäure bildet. Eben so wenig kann die Gegenwart des Schwefels erwiesen werden, wenn derselbe als ein Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war.

Auch die Gegenwart der Kohlensäure und der Salpetersäure, von denen die erstere mit der Kohlensäure des kohlensauren Alkali's ausgetrieben wird, und letztere sich durch die Einwirkung des Schwefels ganz zersetzt, können bei diesem Gange der Untersuchung nicht gefunden werden.

b) Die aus der Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällten Schwefelmetalle werden so behandelt, wie die Schwefelmetalle, welche nach der oben, S. 825, angegebenen Anleitung aus ihrer Auflösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällt worden waren. Nur können sie etwas Schwefelquecksilber enthalten, welches in diesen sich nicht vorfinden kann, da es in Schwefelammonium nicht löslich ist, und nur durch die Schwefelverbindungen der Metalle der feuerbeständigen Alkalien gelöst wird. — Die Gegenwart des Schwefelquecksilbers zeigt sich oft schon dadurch, dass die aus der Auflösung gefällten Schwefelmetalle eine etwas schwärzliche oder stark graue Farbe haben. Die Quantität des Schwefelquecksilbers ist übrigens nicht bedeutend, da die gröfsere Menge desselben in den durch Schwefelnatrium nicht gelösten Schwefelmetallen enthalten ist. Man erkennt übrigens die Gegenwart

des Quecksilbers leicht, wenn man etwas von den gefällten Schwefelmetallen mit einem Ueberschuss von Soda gemengt in einem Reagensglase über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, oder auch durch die Löthrohrflamme erhitzt, an den sich in dem kälteren Raume absetzenden Quecksilberkügelchen (S. 187). Hierbei ist aber zu bemerken, dass wenn in dem Niederschlage der Schwefelmetalle, der viel überschüssigen Schwefel enthält, zugleich auch noch von dem (schon oben erwähnten) ölartigen Schwefelwasserstoff im Maximum von Schwefel zugegen sein sollte, das Sublimat mit einem schmierigen ölartigen Stoff gemengt ist, durch dessen Gegenwart die Quecksilberkügelchen schwer und oft nur undeutlich zu erkennen sind.

B. Untersuchung des in Schwefelnatriumauflösung unlöslichen Rückstandes.

Die Farbe des Rückstandes ist gewöhnlich schwarz; sollte er indessen eine andere Farbe zeigen, so wäre dies ein sicheres Kennzeichen für die Gegenwart gewisser Oxyde in der zu untersuchenden Verbindung, indem nur die Schwefelverbindungen des Mangans, des Zinks und des Cadmiums von den Schwefelmetallen, die im unlöslichen Rückstande enthalten sein können, eine nicht schwarze Farbe zeigen. (Aufserdem aber können in diesem Rückstande Erden enthalten sein, theils im reinen Zustande, theils mit Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure verbunden.)

Man behandelt den Rückstand mit Salpetersäure, und erhitzt ihn damit. Er wird dadurch zersetzt; nur das Schwefelquecksilber widersteht der Zersetzung, besonders wenn man eine reine und nicht zu starke Salpetersäure angewandt hat. Es lösen sich die übrigen Metalle mit Zurücklassung von Schwefel auf, was auch beim Schwefelblei der Fall ist. (Auch die Erden, bis auf die schwefelsauren alkalischen Erden, können dadurch gelöst werden. Die Thonerde wird, wie schon oben bemerkt wurde, nur durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst.)

Die filtrirte Auflösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss behandelt oder Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe geleitet. Es fallen dadurch die Schwefelverbindungen des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleis und des Cad-

miums, welche auf die Seite 827 beschriebene Weise erkannt werden.

Die von den Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, und ohne den etwa dabei entstehenden Niederschlag zu beachten, mit Schwefelammonium versetzt. Es fallen dadurch die Schwefelverbindungen des Eisens, des Nickels, des Kobalts, des Zinks und des Mangans. Der Niederschlag wird auf die S. 829 beschriebene Weise behandelt. (Aufserdem können in dem Niederschlage noch Erden und Verbindungen derselben mit Phosphorsäure enthalten sein. Man verfährt dann wie S. 844 gezeigt worden ist.)

Wenn der unlösliche Rückstand mit Salpetersäure behandelt worden ist, so können aufser Schwefel und Schwefelquecksilber noch schwefelsaure alkalische Erden ungelöst bleiben. Nach dem Auswaschen und Trocknen verjagt man durchs Glühen in einem kleinen Porcellantiegel den Schwefel und das Schwefelquecksilber. Der Rückstand wird in einem Platintiegel mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, und so behandelt, wie es im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Dieser Gang der Untersuchung ist besonders noch aus dem Grunde zu empfehlen, weil durch das Schmelzen der Verbindung mit kohlensaurem Natron und Schwefel der Porcellantiegel gar nicht angegriffen wird, und man daher die Bestandtheile der Substanz abscheiden kann, ohne sie mit Kieselsäure und Thonerde verunreinigt zu erhalten, wie dies der Fall ist, wenn man die zu untersuchende Substanz durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali allein zersetzt hat.

Sind die Metalle der S. 800 genannten Oxyde im metallischen Zustande mit einander als metallische Legirungen verbunden, so kann man bei der Analyse derselben, nachdem man die Legirung in Salpetersäure oder, wenn sie in dieser Säure nicht vollständig auflöslich ist, in Königswasser aufgelöst hat, zwar denselben Gang befolgen, wie er bei den in Wasser unlöslichen, in Säuren aber auflöslichen Substanzen S. 841 ausführlich angegeben ist; man kann indessen leichter und schneller zum Ziele gelangen, wenn man folgenden etwas abweichenden Gang der Untersuchung wählt:

Die Legirung wird, ist sie spröde, als Pulver, ist sie dehnbar, entweder als ausgeplattetes und zerschnittenes Blech oder als Feilspähne angewandt.

Man kann sie vorläufig durch einige Versuche vermittelst des Löthrohrs auf Kohle auf Arsenik und Antimon untersuchen, wobei zu bemerken ist, dass sehr kleine Mengen von Arsenik, wenn sie mit grofsen Quantitäten von Eisen, Nickel und Kobalt verbunden sind, oft schwer durch das Löthrohr zu entdecken sind (S. 363).

A. Man behandelt einen Theil der fein zertheilten Legirung mit mäfsig starker Salpetersäure (sie muss frei von Chlorwasserstoffsäure sein) in einem Kolben, und erhitzt so lange, bis keine Einwirkung bei neuem Zusetzen von Säure mehr wahrzunehmen, oder bis eine gänzliche Auflösung erfolgt ist.

Ist die Auflösung nicht vollständig erfolgt, so besteht der Rückstand entweder aus Metall, das durch die Salpetersäure nicht angegriffen wird (Gold), oder aus Oxyden, welche in Salpetersäure nicht löslich sind (Zinnoxyd, Antimonoxyd und selbst arsenichte Säure, die nur in geringer Menge von Salpetersäure aufgelöst wird, und besonders beim Erkalten sich absetzt) oder aus Gemengen von beiden.

Besteht der Rückstand blofs aus den weifsen Oxyden, so wird er abfiltrirt und ausgesüfst. Man behandelt ihn mit Ammoniak, erhitzt ihn damit, lässt das Ganze erkalten, filtrirt und wäscht das Ungelöste mit Wasser aus, welches etwas Chlorammonium enthält. Es löst sich fast nur arsenichte Säure auf, die man aus der Auflösung nach Uebersättigung durch Chlorwasserstoffsäure als Schwefelarsenik fällen kann. Das Ungelöste behandelt man auf die Weise wie es S. 826 beschrieben worden ist. Auch bei Abwesenheit von arsenichter Säure behandelt man die in Salpetersäure unlöslichen Oxyde nach dieser Methode.

Bei Abwesenheit von Zinnoxyd übergiefst man den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, fügt etwas chlorsaures Kali hinzu, und erwärmt das Ganze. Es löst sich dadurch auf, besonders wenn noch etwas Weinsteinsäure hinzugesetzt wird. Man übersättigt, nachdem noch Chlorammonium hinzugefügt worden ist, mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag sich erzeugt. Sodann setzt man zur Flüssigkeit etwas von einer Auflösung eines Gemisches von schwefelsaurer Magnesia, Weinsteinsäure und Chlorammonium, das mit Ammoniak übersättigt worden ist. Dadurch wird das aufgelöste Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. In der filtrirten Auflösung fällt man nach Uebersättigung derselben vermittelst

Chlorwasserstoffsäure, das aufgelöste Antimon durch Schwefelwasserstoffwasser (S. 406).

Besteht der Rückstand nur aus Metall (Gold), ohne Einmengung von einem weifsen Oxyde, so setzt man zu der Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure, wodurch eine vollständige Auflösung, die eine gelbliche Farbe hat, bewirkt wird. In der Auflösung kann man sich leicht von der Anwesenheit des Goldes durch Reagentien überzeugen.

B. Ist die Auflösung der Legirung in Salpetersäure vollkommen oder nur zum Theil erfolgt, so kann man zu der verdünnten salpetersauren Auflösung verdünnte Schwefelsäure setzen; bei Gegenwart von Bleioxyd erfolgt dann eine Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd. (Da die Legirung lange mit Salpetersäure erhitzt, und ein Uebermaafs der Säure angewandt worden ist, so kann nicht füglich, bei Anwesenheit von Quecksilber in der Legirung, durch verdünnte Schwefelsäure eine Fällung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul entstehen.)

C. Ist durch verdünnte Schwefelsäure eine oder keine Fällung erfolgt, so wird zu der filtrirten oder nicht filtrirten Lösung etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt. Es fällt dadurch das etwa in der Auflösung vorhandene Silberoxyd als Chlorsilber. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, und nachdem man die Flüssigkeit abgegossen, und die Fällung abgewaschen, behandelt man dieselbe mit Ammoniak, in welchem sie sich vollständig auflösen muss, wenn das Chlorsilber rein ist. Bei Gegenwart von etwas Quecksilberchlorür bleibt ein etwas schwärzlicher Rückstand.

D. Die vom Chlorsilber getrennte, oder die nicht durch Chlorwasserstoffsäure getrübte Flüssigkeit versetzt man mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung. Es werden dadurch die Schwefelverbindungen des Cadmiums, Wismuths, Kupfers und Quecksilbers gefällt (auch kleine Mengen von Antimon und Arsenik, die man indessen nicht zu beachten braucht). Man behandelt diese Schwefelverbindungen mit Salpetersäure, und unterscheidet sie nach der S. 827 angegebenen Weise.

E. Die von den aus der sauren Auflösung gefällten Schwefelmetallen getrennte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und fügt dann sogleich Schwefelammonium hinzu. Es fallen dadurch die Schwefelverbindungen des Eisens, des Nickels, des

Kobalts, des Zinks und des Mangans. Man behandelt diese Schwefelmetalle nach der S. 829 angegebenen Methode.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von zusammengesetzten Verbindungen, die in Wasser und in Säuren entweder ganz oder doch gröfstentheils unlöslich sind, und deren Bestandtheile sich unter den S. 800 aufgeführten befinden.

Ist die zu untersuchende Verbindung zuerst mit Wasser und darauf mit Säure behandelt worden, und ist dann ein unlöslicher Rückstand geblieben, so kann dieser besonders nur aus den Substanzen bestehen, von denen S. 820 die Rede gewesen ist. Er besteht also vorzüglich aus schwefelsaurer Baryterde, schwefelsaurer Strontianerde, schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorsilber. Es können ferner noch darin enthalten sein mehrere Oxyde, welche durchs Glühen in Säuren unlöslich geworden sind, wie z. B. Zinnoxyd; auch metaphosphorsaure Salze, so wie einige saure arseniksaure Salze. Schwefelquecksilber, Quecksilberchlorür und schwefelsaures Quecksilberoxydul können nicht füglich zu diesen Verbindungen gezählt werden, da letztere beide durchs Erhitzen mit Salpetersäure ganz aufgelöst werden, und ersteres durch Königswasser zersetzt wird, und sich auch ganz oder mit Zurücklassung von einer geringen Menge von Schwefel darin auflöst.

Ganz unlöslich in Wasser und in Säuren sind die meisten der genannten Substanzen nicht. Namentlich kann schwefelsaure Kalkerde vollständig schon durch vieles Wasser, selbst ohne Zusatz von Säuren aufgelöst werden. Aber die wässerigen und chlorwasserstoffsauren Auflösungen dieser Substanzen, die freilich nur wenig von letzteren enthalten können, werden, um ihre Bestandtheile zu finden, so behandelt, wie die wässerigen und chlorwasserstoffsauren Auflösungen anderer Substanzen, was Seite 822 und S. 841 erörtert worden ist. — Die meta-

phosphorsauren und die sauren arseniksauren Salze werden durchs Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst.

Man übergiefst zuerst etwas von der zu untersuchenden Substanz in gepulvertem Zustande in einem kleinen Porcellantiegel mit Schwefelammonium. Wird die Farbe des Pulvers dadurch nicht verändert, so besteht es wahrscheinlich aus den Verbindungen der alkalischen Erden mit Schwefelsäure; wird es aber dadurch sogleich schwarz, so besteht es aus Chlorsilber oder schwefelsaurem Bleioxyd, oder es enthält diese beiden Substanzen.

Im ersten Fall, wenn die Farbe des Pulvers durch Behandlung mit Schwefelammonium nicht verändert wird, wenn also die Verbindung wohl nur aus den Verbindungen der Schwefelsäure mit den alkalischen Erden besteht, schmelzt man die Verbindung mit dem dreifachen ihres Gewichts mit kohlensaurem Alkali, oder vielmehr mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen. Es kann dies in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen. Die geschmolzene und erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, welches die Erden in kohlensaurem Zustande ungelöst zurücklässt, während das schwefelsaure und das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst werden. In der Auflösung erkennt man, nach Uebersättigung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, vermittelst Chlorbaryums die Gegenwart der Schwefelsäure. Die im Wasser unlöslichen kohlensauren Erden aber löst man, nachdem sie ausgewaschen worden sind, in Chlorwasserstoffsäure auf, und sucht auf die S. 832 angegebene Weise zu finden, ob alle drei oder nur eine oder einige der alkalischen Erden darin zugegen sind.

Statt die Verbindung mit kohlensaurem Alkali zu schmelzen, braucht man sie nur mit einer nicht zu verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron eine gute viertel oder halbe Stunde zu kochen, dann zu filtriren und den unlöslichen Rückstand mit Wasser auszuwaschen. Es findet hierdurch zwar, namentlich bei der schwefelsauren Baryterde keine vollständige Zersetzung statt, aber es wird doch der gröfste Theil, und bei der schwefelsauren Kalkerde das Ganze zersetzt (Seite 29 und S. 486). Den im Wasser auflöslichen Rückstand behandelt man nach dem Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure, wobei ein Theil der Verbindung ungelöst zurückbleibt, und in der sauren Auflösung entdeckt man die alkalischen Erden nach den angeführten Methoden. In der alkalischen Auflösung findet man

darauf nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum die Gegenwart der Schwefelsäure.

Wird aber ein Theil des Pulvers beim Uebergiefsen mit Schwefelammonium geschwärzt, so kann es aus Chlorsilber oder aus schwefelsaurem Bleioxyd bestehen, aber auch die schwefelsauren alkalischen Erden zugleich enthalten. Man kocht dann die Verbindung mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali, wodurch die schwefelsauren alkalischen Erden so wie das schwefelsaure Bleioxyd gröfstentheils zersetzt werden, das Chlorsilber aber nicht oder fast nicht (S. 171). Behandelt man den ausgewaschenen ungelösten Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, so lösen sich in der Säure die kohlensauren Erden und das Bleioxyd auf, welches letztere aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelblei gefällt, und nun noch durch das Löthrohr untersucht werden kann. — Das in der Salpetersäure Ungelöste wird darauf mit Ammoniak längere Zeit digerirt, wodurch das Chlorsilber sich auflöst, das aus der ammoniakalischen Auflösung wiederum durch Uebersättigung mit einer Säure gefällt wird, und daran leicht erkannt werden kann. Durch Behandlung mit Soda auf Kohle vermittelst des Löthrohrs kann es leicht zu einem Silberkorn reducirt werden.

Man kann auch folgenden Weg der Untersuchung einschlagen: Man kocht die Verbindung mit einer Auflösung von Kalihydrat. Die schwefelsauren alkalischen Erden werden dadurch nicht gelöst, wohl aber das schwefelsaure Bleioxyd (S. 138), und das Chlorsilber wird zersetzt (S. 171). Man wäscht den unlöslichen Rückstand mit Wasser aus, und behandelt ihn mit verdünnter Salpetersäure, welche das Silberoxyd auflöst, dessen Gegenwart man leicht in der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure erkennen kann. — Die alkalische Auflösung wird nach Verdünnung mit Wasser mit verdünnter Salpetersäure übersättigt. In einem Theil derselben findet man die Gegenwart des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffwasser oder durch verdünnte Schwefelsäure; in einem anderen Theil die Gegenwart des Chlors des Chlorsilbers durch salpetersaures Silberoxyd, wobei nur zu bemerken ist, dass das angewandte Kalihydrat häufig Chlor enthalten kann. — Die von der Salpetersäure nicht gelösten schwefelsauren alkalischen Erden werden durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder durchs Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali zersetzt.

Anleitung zur Auffindung von Substanzen, in denen alle bekannten unorganischen Bestandtheile enthalten sein können.

Es ist nicht möglich, eine Anleitung zur Untersuchung von unbekannten Substanzen, in denen die verschiedensten unorganischen Bestandtheile vorkommen können, mit derselben Bestimmtheit und Ausführlichkeit zu geben, welche bei Anleitungen zur Untersuchung von solchen Substanzen, in welchen die Zahl der Bestandtheile beschränkt ist, zu geben wohl möglich ist. Man muss hierbei der Umsicht und dem richtigen Gefühle des Untersuchers den einzuschlagenden Weg der Analyse überlassen. Es wird daher im Folgenden besonders nur gezeigt werden, wie bei einer solchen Untersuchung die verschiedenen Bestandtheile in gewisse Gruppen gebracht werden können; nach einer solchen Sonderung ist die Untersuchung der einzelnen Gruppen leichter, und es ist dann schwerer möglich, den einen oder den anderen Bestandtheil, wenigstens wenn er nicht in einer zu geringen Menge vorhanden ist, zu übersehen.

Znnächst ist es bei der qualitativen Untersuchung jeder unbekannten Substanz zweckmäfsig, ganz ähnlich zu verfahren, wie es in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt worden ist. Man untersucht zuerst, ob die gegebene Verbindung im Wasser auflöslich oder unauflöslich ist, und bestimmt einen Theil derselben vorzüglich zur Auffindung der Basen, und einen anderen vorzüglich zur Auffindung der Säuren. Aus dem, was in den vorhergehenden Abschnitten gesagt worden ist, wird man ersehen, dass bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, oft zugleich auch mehrere Säuren entdeckt werden können.

Nun ist schon in den früheren Anleitungen erwähnt worden, dass bei Gegenwart von gewissen Körpern andere nicht in der zu untersuchenden Substanz zugegen sein können. Es wird daher nicht nöthig sein, hier wieder darauf aufmerksam zu machen, welche Bestandtheile in einer und derselben Substanz nicht zusammen vorkommen können. Bei dem Verhalten der einzelnen Basen gegen Reagentien ist besonders bemerkt worden, mit welchen Säuren dieselben auflösliche und unauflös-

liche Verbindungen bilden; eben so sind bei den einzelnen Säuren die auflöslichen und unauflöslichen Verbindungen mit den verschiedenen Basen erwähnt worden. Es mag hier nur noch angedeutet werden, dass unter den Säuren und Basen, auf deren Gegenwart in den vorhergehenden Anleitungen zu qualitativen Untersuchungen zum Theil nicht Rücksicht genommen wurde, sich mehrere befinden, welche reducirende Wirkungen auf viele Metalloxyde äufsern, deren Metalle keine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. So können z. B. schweflichte Säure, unterschweflichte Säure, phosphorichte Säure, unterphosphorichte Säure, Oxalsäure, eben so wie Zinnoxydul und Zinnchlorür, Eisenoxydul und Eisenchlorür, nicht mit den Oxyden oder Chloriden vieler sogenannter edler Metalle zusammen vorkommen.

1) Qualitative Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen.

A. Auffindung der Basen.

Bei dieser Untersuchung kann man besonders den Gang zu Grunde legen, der in den Abschnitten S. 804 und S. 824 befolgt worden ist.

a) Die Auflösung wird zuerst durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen, die S. 804 und S. 824 schon angeführt worden sind, durch verdünnte Salpetersäure sauer gemacht.

Die Auflösungen der kohlensauren Salze entwickeln unter Brausen Kohlensäuregas, und die auflöslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden zersetzen sich unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas.

Hat man Chlorwasserstoffsäure zu einer concentrirten Auflösung gesetzt, und bemerkt man in der Kälte, oder wenn das Ganze erwärmt wird, einen deutlichen Chlorgeruch, so ist dies ein Beweis, dass in der wässerigen Auflösung Manganoxyd, Mangansäure, Uebermangansäure, Eisensäure, Ceroxyd, Vanadinsäure, Chromsäure, Tellursäure oder Selensäure enthalten gewesen sind; wenn das Erwärmen so lange fortgesetzt wird, dass keine Entwickelung von Chlor mehr stattfindet, so sind diese Bestandtheile, wenigstens zum Theil, in Manganoxydul, in Eisenoxyd, in Ceroxydul, in vanadinichte Säure, in Chromoxyd, in tellurichte Säure oder in selenichte Säure verwandelt worden, und können als solche in der Auflö-

sung entdeckt werden. — Auch chlorsaure Salze und Verbindungen von unterchlorichtsauren Salzen mit Chlormetallen können bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, so wie auch bromsaure, jodsaure und salpetersaure Salze.

Es ist diese Reaction eine sehr wichtige und entscheidende, und sie kann die Untersuchung und die Auffindung mancher Bestandtheile sehr wesentlich erleichtern.

Durch den Zusatz einer Säure zu der Auflösung der zu untersuchenden Substanz kann in einigen Fällen ein Niederschlag hervorgebracht werden, wenn die hinzugesetzte Säure die in der Auflösung enthaltene Säure, sobald diese unlöslich oder schwerlöslich ist, ausscheidet. Ein solcher Niederschlag ist nicht zu verwechseln mit einem solchen, den manche Säuren in Auflösungen hervorbringen, wenn sie mit den darin enthaltenen Basen unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen hervorbringen, wie z. B. die Schwefelsäure in den Auflösungen der Salze der alkalischen Erden, des Bleioxyds, und des Quecksilberoxyduls, oder die Chlorwasserstoffsäure in den Auflösungen der Salze des Silberoxyds, des Quecksilberoxyduls, des Bleioxyds u. s. w. Jener Niederschlag, der entsteht, wenn durch das Zusetzen einer stärkeren Säure die für sich unlösliche oder schwerlösliche schwächere Säure ausgeschieden wird, erzeugt sich gewöhnlich nur durch einen geringen Zusatz der stärkeren Säure; er löst sich in einigen Fällen in einem Ueberschuss der hinzugefügten stärkeren Säure auf, in anderen aber nicht. Von jener Art sind die Verbindungen der Alkalien mit der Thonerde (S. 51), der Beryllerde, der Molybdänsäure (S. 329) und selbst mit der Tantalsäure (S. 289) und der Pelopsäure (S. 299), (bei den beiden letzteren wird durch einen Ueberschuss der starken Säure nur eine opalisirende Auflösung erzeugt); von der anderen Art aber die Auflösungen der Niobsäure (S. 300) und der Wolframsäure (S. 318). Auch Kieselsäure wird aus einer alkalischen Auflösung in einigen Fällen durch den Zusatz einer Säure gefällt und durch einen Ueberschuss derselben nicht aufgelöst; in anderen aber nicht (S. 595).

Es werden aber auch durch das Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure aus Auflösungen der Doppelverbindungen der alkalischen Cyanmetalle mit Cyanverbindungen der eigentlichen Metalle unter Freiwerdung von Cyanwasserstoffsäure, letztere, nämlich die Cyanüre der eigentlichen

Metalle, gefällt, da diese meistentheils in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind (S. 673).

In den Auflösungen der in Wasser auflöslichen (alkalischen) Schwefelsalze wird in den meisten Fällen durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Schwefelbase, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt, und das alkalische Oxyd bleibt aufgelöst, während ein in Wasser unlösliches Schwefelmetall ausgeschieden wird, das weiter untersucht werden kann.

Wird indessen in der wässerigen Auflösung der zu untersuchenden Verbindung durch den Zusatz der Chlorwasserstoffsäure oder der Salpetersäure keine von diesen Veränderungen bewirkt, so setzt man zu der sauer gemachten Auflösung Schwefelwasserstoffwasser, oder besser, man leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe. Hierdurch werden, aufser den S. 804 genannten Oxyden, Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd und Antimonoxyd, auch noch mehrere andere, wie: Rhodiumoxyd, Iridiumoxyd, Osmiumoxyd, Osmiumsäure, Palladiumoxydul, Rutheniumoxyd, Platinoxyd, Antimonsäure, die Oxyde des Molybdäns, so wie auch Molybdänsäure, Vanadinsäure, tellurichte Säure, Tellursäure, arsenichte Säure, Arseniksäure und selenichte Säure, als Schwefelmetalle gefällt. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass statt der Oxyde dieser Metalle auch die Chlorverbindungen, so wie auch die Brom-, Jod- und Fluorverbindungen derselben, wenn sie in den Auflösungen enthalten sind, durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Einige von den entstehenden Schwefelmetallen werden erst, wie man aus der ersten Abtheilung dieses Bandes ersehen kann, spät und vorzüglich erst nach dem Erwärmen abgeschieden, worauf besonders Rücksicht genommen werden muss.

Einige Oxyde werden zwar durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Auflösungen als Schwefelmetalle nicht gefällt, doch zersetzen sie denselben, wodurch nach dem Erwärmen Schwefel als ein milchichter, schwer zu filtrirender Niederschlag abgeschieden wird. Hierher gehören Manganoxyd, die Säuren des Mangans, so wie salpetrichte Säure und Chromsäure, wenn diese nicht schon vorher durch Chlorwasserstoff-

säure zersetzt worden sind; ferner Eisenoxyd und auch Unterschwefelsäure, schweflichte Säure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, Eisensäure und Kobaltsesquioxyd, wenn die Auflösungen der Salze dieser Säuren vorher mit einer Säure versetzt worden sind. Wenn die zu untersuchende Verbindung keine Oxyde enthält, die durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, so wird durch die Absonderung von Schwefel die Gegenwart eines oder mehrerer dieser näheren Bestandtheile erwiesen. Es ist sehr leicht, den abgeschiedenen Schwefel von einem Schwefelmetall zu unterscheiden; es ist indessen unmöglich, die Abscheidung des Schwefels zu bemerken, wenn zu gleicher Zeit ein Schwefelmetall gefällt worden ist.

Die durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle werden darauf mit Schwefelammonium auf die Weise behandelt, wie es S. 825 gezeigt worden ist, und mit der erhaltenen Auflösung auch eben so verfahren. Durch Schwefelammonium werden von den gefällten Schwefelmetallen die aufgelöst, deren Oxyde S. 459 genannt worden sind, also die Schwefelverbindungen des Platins, des Iridiums, des Goldes, des Zinnes, des Antimons, des Molybdäns, des Tellurs, des Selens und des Arseniks. — Auch Wolframsäure, vanadinichte Säure und Vanadinsäure, welche aus sauren Auflösungen nicht als Schwefelmetalle gefällt werden können, lösen sich als Oxyde in Schwefelammonium auf, und können aus dieser Lösung durch eine Säure als Schwefelmetalle gefällt werden.

Von der Gegenwart des Platins überzeugt man sich leicht in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung dadurch, dass, wenn dieselbe concentrirt ist, eine concentrirte Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorammonium in derselben einen gelben Niederschlag hervorbringt (S. 198). Ist die Auflösung der zu untersuchenden Verbindung sehr verdünnt, so muss sie durch Abdampfen concentrirt werden, ehe man die Auflösung von Chlorkalium oder von Chlorammonium hinzusetzt. Diese Reaction zeigt sich auch, wenn in der Auflösung aufser Platin, eine grofse Menge von anderen Metallen vorhanden, von denen keine (aufser Iridium) durch Chlorkalium oder Chlorammonium aus noch sauren Auflösungen gefällt wird. — Die Gegenwart des Iridiums findet man in einem Theil der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung auf eine ähnliche Weise, wie die

des Platins; in sehr concentrirten Auflösungen wird dasselbe durch Chlorkalium oder Chlorammonium gefällt, vorzüglich wenn die Verbindung in Weingeist aufgelöst ist, doch geschieht die Fällung oft erst nach längerer Zeit. Das sich bildende Doppelsalz ist schwarz; wenn aber eine bedeutende Menge Platin zugleich zugegen ist, so wird ein röthlicher Niederschlag gefällt. — Die Gegenwart des Molybdäns findet man in der zu untersuchenden Verbindung, wenn man eine kleine Menge derselben im trockenen Zustande durchs Löthrohr untersucht (Seite 332), doch müssen dann nicht zugleich auch Stoffe darin enthalten sein, welche die Erscheinungen, die sich durchs Löthrohr zeigen, verhindern können; es ist daher besser, vor dem Löthrohr den Niederschlag zu untersuchen, den man durch Chlorwasserstoffsäure aus der Auflösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium erhalten hat. — Von der Gegenwart des Tellurs überzeugt man sich bisweilen schon dadurch, dass die Auflösung, wenn man nicht zu viel Säure zu derselben gesetzt hat, durch Verdünnung mit Wasser milchicht wird, wenn das Tellur als tellurichte Säure in ihnen enthalten ist; ferner durch ihr Verhalten gegen Alkalien, so wie auch durch das Verhalten der Verbindung vor dem Löthrohr. Man muss indessen die Gegenwart der tellurichten Säure vorzüglich in derjenigen Flüssigkeit aufsuchen, die man durch Behandlung der Schwefelmetalle, welche durch Schwefelammonium aufgelöst worden sind, mit Salpetersäure oder Königswasser erhält, und nicht unmittelbar in der Auflösung der zu untersuchenden Verbindung, da man in dieser die Gegenwart der tellurichten Säure, wenn sie darin mit mehreren basischen Metalloxyden enthalten ist, leicht übersehen kann. — Die Gegenwart des Selens findet man in vielen Fällen schon durch die Behandlung der Verbindung vor dem Löthrohr; in der Auflösung erkennt man indessen das Selen, es mag darin als Selensäure oder als selenichte Säure enthalten sein, durch die Reagentien, welche S. 424 und S. 428 angegeben sind, und zwar vorzüglich leicht durch die Behandlung mit schweflichter Säure, nachdem die etwa vorhandene Selensäure in selenichte Säure verwandelt worden ist. — Die Gegenwart des Arseniks, welches in der zu untersuchenden, in Wasser löslichen Verbindung als arsenichte Säure oder als Arseniksäure vorhanden sein kann, wird gewöhnlich leicht durch das Löthrohr erkannt; um zu sehen, ob das Arsenik als Arseniksäure oder als arsenichte Säure vor-

handen war, müssen die Versuche angestellt werden, die S. 388 beschrieben worden sind. — Wie die übrigen Metalle, Gold, Zinn und Antimon, gefunden werden können, ist schon oben, S. 825, gezeigt worden.

Die Schwefelmetalle, welche durch Behandlung mit Schwefelammonium nicht gelöst werden, und deren entsprechende Oxyde man schon oben S. 459 angeführt findet, sind die Schwefelverbindungen des Cadmiums, des Bleis, des Wismuths, des Kupfers, des Silbers, des Quecksilbers, des Palladiums, des Rhodiums, des Osmiums und des Rutheniums. Wie die Gegenwart der ersten sechs Metalle gefunden wird, ist schon oben, S. 827, erörtert worden. — Von der Gegenwart des Palladiums in der Auflösung überzeugt man sich durch die Auflösung von Quecksilbercyanid (S. 205), wobei dasselbe höchstens nur in einigen wenigen Fällen mit dem Platin verwechselt werden kann (S. 202). — Die Gegenwart des Rhodiums findet man in der trockenen Verbindung, wenn man dieselbe mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt (S. 208). — Das Osmium wird sehr leicht an dem charakteristischen Geruch erkannt, den die Auflösung beim Erhitzen mit Salpetersäure entwickelt (S. 226). — Das Ruthenium giebt sich durch die Bildung der Ruthensäure, wenn die Verbindungen desselben mit salpetersaurem Kali geschmolzen werden, zu erkennen (S. 231).

b) Nachdem die sauer gemachte Auflösung der zu untersuchenden Verbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, wird die von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und, ohne Beachtung des dadurch etwa entstehenden Niederschlages, mit Schwefelammonium versetzt. Man behandelt sie ganz so, wie es weiter oben bei der Flüssigkeit *B*, Seite 829, gezeigt worden ist; es müssen auch alle die Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden, die dort erwähnt worden sind. Hierdurch werden nur die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen, deren Oxyde schon Seite 458 aufgeführt sind, gefällt; also die Schwefelverbindungen des Mangans, des Eisens, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans. Wie die ersteren zu entdecken sind, ist schon oben, Seite 829, gezeigt worden. — Die Gegenwart des Urans findet man in der Auflösung dieser Schwefelmetalle in Salpetersäure oder Königswasser durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, von welchem das

Uranoxyd zu einer gelblichen Flüssigkeit aufgelöst wird, oder auch durch Behandlung der Auflösung mit reinem Ammoniak, in welchem das Uranoxyd unlöslich ist (S. 152); man kann es hierdurch von Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Zinkverbindungen unterscheiden, da diese sowohl in kohlensaurem Ammoniak, als auch in reinem Ammoniak auflöslich sind, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind.

Zugleich mit den Schwefelverbindungen der genannten Metalle können aus der Auflösung nicht blofs durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak, sondern auch, wenn die Auflösung der gegebenen Verbindung neutral war, durch Hinzufügung von Schwefelammonium noch gefällt werden: Thonerde, Beryllerde, Thorerde, Yttererde mit Terbinerde und Erbinoxyd, Ceroxydul und Ceroxyd mit Lanthanoxyd und Didymoxyd, Zirconerde, Titansäure, Chromoxyd, Tantalsäure, Pelopsäure und Niobsäure, wie dies schon S. 458 erwähnt wurde. Wie man in diesem Niederschlage die Gegenwart der Thonerde findet, ist oben, S. 831, angeführt worden. Man löst nämlich den durch Ammoniak und Schwefelammonium entstandenen Niederschlag in Salpetersäure auf, und fügt zu der Auflösung einen Ueberschuss von Kalihydrat hinzu, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass aller Schwefelwasserstoff zerstört worden ist. Man muss aber die Kalilösung zu der erkalteten Auflösung setzen. Von den anfangs gefällten Substanzen werden hierdurch vorzüglich nur Zinkoxyd, Thonerde und Beryllerde aufgelöst. Würde man die Kalilösung kochend anwenden, so würden wiederum Beryllerde und auch Zinkoxyd gefällt werden können (Seite 56 und S. 95). Aus dieser Auflösung in Kalihydrat werden durch Chlorammonium nur Thonerde und Beryllerde niedergeschlagen, und die Gegenwart des Zinkoxyds kann in der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium leicht gefunden werden. Thonerde und Beryllerde lassen sich durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak unterscheiden, und, wenn beide zugleich vorhanden sind, dadurch auch trennen (S. 57). — Der vom Kali nicht aufgelöste Rückstand besteht vorzüglich aus Thorerde, Yttererde und den sie begleitenden Erden, Ceroxydul und den dasselbe begleitenden Oxyden, und Zirconerde. Es ist bisweilen schwer, diese Substanzen zu unterscheiden, vorzüglich wenn nur kleine Mengen davon in der Auflösung enthalten sind; jedoch kann dies geschehen, wenn das

berücksichtigt wird, was in der ersten Abtheilung dieses Werkes von dem Verhalten dieser Substanzen gegen Reagentien gesagt worden ist. Es ist hierbei noch zu bemerken, dass bei Gegenwart von Yttererde und Ceroxydul die Beryllerde und selbst die Thonerde der Auflösung in Kalihydratlösung widersteht, weshalb fast jede früher dargestellte Yttererde bedeutende Quantitäten von Beryllerde und selbst Thonerde enthielt (Theil II, S. 65 und S. 67). Es kann daher bei qualitativen und auch bei quantitativen Analysen sehr leicht vorkommen, dass man selbst nicht unbedeutende Mengen von Beryllerde ganz übersieht. Wie man die bei quantitativen Untersuchungen erhaltenen Erden am besten auf Beryllerde und auch auf Thonerde prüft, ist Thl. II, S. 66 und S. 72 angegeben; derselben Methode kann man sich auch bei diesen qualitativen Untersuchungen bedienen. — Die Gegenwart der Titansäure, welche übrigens fast nie in Verbindungen, die in Wasser löslich sind, vorkommt, erkennt man, vorzüglich bei Abwesenheit von Kobaltoxyd und Manganoxydul, in dem unaufgelöst gebliebenen Rückstande theils durchs Löthrohr (Seite 286), theils bei gröfseren Mengen durch metallisches Zink (S. 283); auch wird man schon auf die Anwesenheit von Titansäure geleitet, wenn durchs Kochen der aufgelösten Verbindung mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein schwer zu filtrirender Niederschlag entsteht (S. 281). — Auch Tantalsäure, Pelopsäure, besonders aber Niobsäure können nicht füglich in der sauer gemachten Auflösung enthalten sein, da letztere sich aus ihren alkalischen Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen niederschlägt, und die Pelopsäure so wie die Tantalsäure zwar durch ein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden können, aber doch nur zu einer trüben Auflösung. Sollten indessen diese drei Säuren in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage enthalten sein, so kann man sie auf folgende Weise nicht nur von allen anderen Substanzen unterscheiden, sondern auch für qualitative Untersuchungen hinreichend genau von denselben scheiden: Man schmelzt den durch Ammoniak und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali, behandelt die geschmolzene und erkaltete Masse mit Wasser, und lässt sie damit in der Kälte stehen und aufweichen. Es lösen sich dadurch, wenn man eine hinreichende Menge des sauren Kalisalzes und eine gehörige Menge von Wasser angewandt hat, alle Substanzen, bis auf Tantalsäure, Pelopsäure und

Niobsäure (auch Kieselsäure) auf, so wie auch die Oxyde des Cers, wenn man nur, nachdem das Ganze sich gesenkt hat, die klare Auflösung von dem Ungelösten abgiefst, neues Wasser hinzusetzt, und dies mehrere Male wiederholt. Jene Metallsäuren können also durch diese Art der Prüfung sehr gut erkannt werden. Wie sie sich von einander unterscheiden, ist in der ersten Abtheilung dieses Werkes ausführlich angegeben worden. Wenn man aber die geschmolzene Masse mit Wasser erhitzt oder gar kocht, so können mehrere Oxyde, die sonst gelöst bleiben, gefällt werden, namentlich die Titansäure, und selbst Eisenoxyd und andere schwach-basische Oxyde, wenn sie vorhanden sein sollten. — Was endlich das Chromoxyd betrifft, so erkennt man dasselbe sehr leicht bei der Behandlung mit dem Löthrohr, selbst wenn es nur in kleiner Menge zugegen ist; am besten ist es, die durch Schwefelammonium bewirkte Fällung durch das Löthrohr auf Chrom zu untersuchen (S. 350).

In dem durch Ammoniak und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage können aufser den erwähnten Erden nicht füglich noch andere zugegen sein, denn die alkalischen Erden werden durch die genannten Fällungsmittel aus einer sauren Auflösung nur dann gefällt, wenn sie mit einer Säure verbunden sind, mit welcher sie eine in Wasser unlösliche Verbindung bilden. Wenn sie mit einem grofsen Ueberschuss einer solchen Säure vereinigt sind, so können freilich die sauren Salze derselben in Wasser löslich sein; eine solche Auflösung wird dann aber so behandelt, wie die Auflösung der in Wasser unlöslichen Substanzen vermittelst Säuren.

c) Die Flüssigkeit, welche von dem durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, kann an Basen noch enthalten: Talkerde, Kalkerde, Strontianerde, Baryterde, Lithion, Natron und Kali. Auch wenn die Verbindung Ammoniak enthält, so befindet sich dasselbe in dieser Flüssigkeit; es ist jedoch schon oben, S. 838, erwähnt worden, dass man, um dieses Alkali aufzufinden, einen besonderen Theil der aufgelösten Verbindung anwenden muss.

Man behandelt zu diesem Zwecke die Flüssigkeit so, wie es S. 832 angeführt worden ist; auch ist an diesem Orte gezeigt worden, wie die angeführten Basen, aufser Lithion, aufgefunden werden können. Die Gegenwart des Lithions kann, wenn die Menge desselben nur gering ist, und besonders, wenn zugleich noch

Talkerde und Kali oder Natron zugegen sind, sehr leicht übersehen werden; auch hat man oft kleine Mengen von Lithion für Talkerde gehalten. Hat man zuerst die Kalkerde, die Strontianerde und die Baryterde durch kohlensaures Ammoniak auf die Weise geschieden, wie es S. 832 erwähnt wurde, so kann in dem erhaltenen Niederschlage kein Lithion enthalten sein, wenn die Flüssigkeit vor der Fällung mit kohlensaurem Ammoniak nicht zu concentrirt gewesen ist. Zu einem Theil der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit setzt man darauf eine Auflösung von phosphorsaurem Natron; entsteht dadurch nach dem Concentriren durch Abdampfen, selbst nach einiger Zeit, keine Fällung, so kann dies ein Beweis für die Abwesenheit des Lithions sein; wenn indessen dadurch ein Niederschlag entsteht, so enthält die Verbindung entweder Lithion oder Talkerde, oder auch beide zugleich. Um dies zu entscheiden, wird ein anderer Theil der von den Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft und geglüht, um die im trockenen Rückstande enthaltenen ammoniakalischen Salze zu verjagen. Der geglühte Rückstand löst sich bei Anwesenheit von Talkerde nur dann vollständig in Wasser auf, wenn die Basen an Schwefelsäure gebunden waren. Ist dies nicht der Fall, so wird nach dem Glühen zu dem Rückstande etwas Schwefelsäure gesetzt, und der Ueberschuss derselben durch gelindes Glühen vollständig verjagt. Man löst den Rückstand darauf in einer geringen Menge Wasser auf, und setzt zur Auflösung eine Auflösung von Kalihydrat, welche in der neutralen Auflösung die Talkerde, aber nicht das Lithion fällt. Entsteht durch Kali keine Fällung, so war Lithion ohne Talkerde vorhanden; entsteht hingegen durch Kali eine Fällung, so muss man sich noch in der von der Talkerde abfiltrirten Flüssigkeit von der Gegenwart oder von der Abwesenheit des Lithions überzeugen, indem man sie durch phosphorsaures Alkali prüft.

Schwerer ist es, bei Gegenwart von Lithion und Talkerde sich zugleich auch von der Anwesenheit oder Abwesenheit des Kali's und Natrons zu überzeugen. Ist Lithion ohne Talkerde in der Verbindung, so dampft man einen Theil der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf löst man einen Theil des Rückstandes in möglichst wenigem Wasser oder in Weingeist, wenn er darin löslich ist, auf, und setzt zu dieser Auflösung eine Pla-

tinchloridauflösung, um sich von der Gegenwart des Kali's zu überzeugen. Man untersucht ferner in dem durch Abdampfen erhaltenen Rückstande eines Theiles der Auflösung, ob darin zu gleicher Zeit die Gegenwart des Natrons durchs Löthrohr zu finden sei (S. 18). — Ist auch noch Talkerde in der von den kohlensauren Erden abfiltrirten Flüssigkeit gefunden worden, so trennt man die Talkerde von den Alkalien, Lithion, Natron und Kali, es mögen nun alle, oder nur einige von ihnen zugegen sein, auf die Weise, wie S. 834 bis S. 838 die Trennung der Talkerde vom Natron und Kali allein gezeigt worden ist. Am besten und sichersten ist es indessen, die Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln, wenn sie als solche nicht vorhanden sind, und die Trennung vermittelst einer Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise, wie es S. 837 gezeigt worden ist, zu bewirken, obgleich es dann freilich etwas schwer ist, das erhaltene schwerlösliche kohlensaure Lithion von der Talkerde durch bloſses Wasser zu scheiden. Hat man die Alkalien in kohlensaurem Zustande, so ist es nicht schwer zu untersuchen, welche von diesen Basen vorhanden sind. — Uebrigens zeichnet sich das Lithion vor dem Löthrohre, namentlich bei Abwesenheit von Natron, so aus, dass man es so leicht nicht übersehen wird, wenn es nicht in zu kleinen Quantitäten vorhanden ist.

Auſser diesem Wege zur Auffindung der Basen in einer auflöslichen Verbindung, der sich vorzugsweise auf das Verhalten derselben gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelammonium gründet, kann man auch manchen anderen vorschlagen und mit Vortheil benutzen. Und wenn auch in der That keine Methode im Ganzen vortheilhafter und zweckmäſsiger ist, als die, welche das Verhalten der verschiedenen Basen gegen Schwefelwasserstoff vorzugsweise berücksichtigt, so werden doch andere Methoden, wobei Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, wenn auch nicht ganz entbehrt, doch weniger angewandt werden, besonders denjenigen zu empfehlen sein, für welche die Anwendung jener Reagentien mit Unannehmlichkeiten oder mit Nachtheilen für die Gesundheit verknüpft ist.

Es geht sehr gut an, in einer Auflösung, in welcher Säuren mit Basen verschiedener Art enthalten sind, durch Behandlung mit kohlensaurer Baryterde die Oxyde, welche schwache Basen

sind, von denen zu trennen, die stark-basische Eigenschaften haben. Mit den schwach-basischen Oxyden werden zugleich mehrere Säuren gefällt, doch diese in vielen Fällen nur dann, wenn die Auflösung mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt worden ist.

Wenn man dann die Auflösung in der Kälte mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde versetzt, und das Ganze sehr oft umschüttelt oder umrührt, so bleiben aufgelöst und werden nicht gefällt: Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Magnesia, Beryllerde, Yttererde, mit den dieselbe begleitenden Erden, Ceroxydul, und den dasselbe begleitenden Oxyden, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxydul, Bleioxyd und Silberoxyd.

Gefällt hingegen werden Thonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Uranoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, (Platinoxyd), Palladiumoxydul, Rhodiumoxyd (Iridiumoxyd, Goldoxyd), Zinnoxydul, Zinnoxyd, Titansäure, Chromoxyd, Arseniksäure, Antimonsäure, Phosphorsäure, Selensäure und Schwefelsäure; die letzteren fünf Säuren aber nur, wenn die Auflösung vor dem Zusetzen der kohlensauren Baryterde mit etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure versetzt worden ist. (Platinoxyd und Goldoxyd, die nur höchst selten in Verbindung mit Sauerstoffsäuren in Auflösungen vorkommen, werden nur theilweise, und ersteres erst beim Erhitzen, durch kohlensaure Baryterde gefällt.)

Hierbei ist zu bemerken, dass aus den Auflösungen mehrerer Chlorverbindungen, die einzelnen der genannten schwach-basischen Oxyden entsprechend zusammengesetzt sind, kohlensaure Baryterde die Oxyde nicht auszuscheiden vermag, während aus den Verbindungen mit Sauerstoffsäuren diese Oxyde vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt werden. Diese Chloride sind Queksilberchlorid, Platinchlorid, Palladiumchlorür, Rhodiumchlorid, Iridiumchlorid und Goldchlorid. Es ist dies, wie schon bei mehreren Gelegenheiten der ersten Abtheilung dieses Bandes hervorgehoben wurde, ein sehr merkwürdiges Verhalten, da sonst die Auflösungen der Chlorverbindungen dem der entsprechenden Sauerstoff-

salze so gleich sind, dass in dem ganzen Werke die Chlorverbindungen wie Sauerstoffsalze betrachtet worden sind.

a) Untersuchung der nicht durch kohlensaure Baryterde gefällten Basen.

1) Zu der von den gefällten Oxyden und der überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von Oxyden, die sich höher oxydiren können, möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt werden muss, setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure, wodurch Silberoxyd als Chlorsilber und vielleicht auch Bleioxyd, wenn dies nicht in zu geringer Menge vorhanden war, als Chlorblei gefällt werden. Die Anwesenheit dieser beiden Basen wird man freilich schon gefunden haben, wenn man die Auflösung der zu untersuchenden Verbindung vor dem Zusetzen der kohlensauren Baryterde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt hatte. Nur wenn Salpetersäure angewandt wurde, können sie jetzt als Chlorverbindungen gefällt werden.

2) Man leitet darauf durch die Auflösung lange und anhaltend Chlorgas, oder besser man setzt chlorsaures Kali hinzu, erwärmt etwas, lässt das Ganze vollständig erkalten, und leitet sodann Chlorgas durch die Flüssigkeit. Im letzteren Falle braucht man das Chlorgas nicht so lange durch die Auflösung zu leiten, aber man darf das chlorsaure Kali nur dann anwenden, wenn man auf die nachherige Auffindung der Alkalien verzichtet. Will man dies nicht, so darf man sich nur des Chlorgases bedienen. Man fügt darauf wiederum kohlensaure Baryterde im Uebermaſs hinzu, und lässt das Ganze sehr lange (womöglich 24 Stunden) hindurch in der Kälte stehen. Dadurch werden gefällt: Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Manganoxydul und Ceroxydul, welche durch die Einwirkung des Chlorgases in Eisenoxyd, in Kobaltsuperoxyd, in Manganoxyd und in Ceroxyd verwandelt, und als solche durch die kohlensaure Baryterde abgeschieden worden sind.

Den filtrirten Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen werden muss, löst man durchs Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei ein starker Geruch von Chlor sich zeigen wird. Aus der Auflösung fällt man durch Ammoniak Eisenoxyd und Ceroxydul (welche wiederum durch schwefelsaures Kali geschieden werden müssen), während Manganoxydul und Kobaltoxyd, wenigstens ihrer gröſsten Menge nach aufgelöst bleiben.

Die Gegenwart beider kann vermittelst des Löthrohrs erkannt werden. Sie werden zu diesem Ende aus der Auflösung durch kohlensaures Alkali gefällt, durch welches sie gemeinschaftlich mit kohlensaurer Baryterde niedergeschlagen werden.

3) Zu der Flüssigkeit, welche von der in 2) durch kohlensaure Baryterde erzeugten Fällung abfiltrirt worden ist, fügt man verdünnte Schwefelsäure. Es fällt dadurch die Baryterde, welche sich von der ganzen Menge der angewandten Baryterde aufgelöst hatte, zugleich mit der Baryterde, welche in der zu untersuchenden Substanz etwa vorhanden sein konnte. Es fällt ferner Strontianerde und eine gröfsere oder geringere Menge von Kalkerde, so wie auch der Theil des Bleioxyds, welcher als Chlorblei aufgelöst war. Es ist einleuchtend, dass man bei diesem Gange der Untersuchung nicht die Gegenwart der Baryterde, und selbst nicht die der Strontianerde in der zu untersuchenden Substanz finden kann, wenn man letztere nicht in den gefällten schwefelsauren Salzen aufsuchen, und diese durchs Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali zersetzen will. — Von der Kalkerde erhält man um so mehr bei den nicht durch Schwefelsäure gefällten Basen, je länger man den durch Schwefelsäure erhaltenen Niederschlag auswäscht.

4) Die von den schwefelsauren Erden getrennte Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak übersättigt. Wenn sich eine genügende Menge ammoniakalischer Salze dadurch gebildet hat, so wird durch Ammoniak besonders nur Beryllerde und Yttererde gefällt, die man nach ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von Kalihydrat in der Kälte trennt, obgleich dadurch nur eine unvollkommene Scheidung bewirkt wird.

5) War die in 4) erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit nicht farblos, sondern blau gefärbt, so versetzt man einen Theil der von dem in 4) erhaltenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mit Kalihydrat im Ueberschuss in der Kälte. Es fällt dadurch Nickeloxyd.

6) Einen anderen Theil der in 4) erhaltenen Flüssigkeit versetzt man mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron; dadurch wird die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

7) Die Gegenwart des Zinkoxyds kann man freilich in der ammoniakalischen Flüssigkeit am besten und sichersten durch

Schwefelammonium entdecken, wenn man aber dieses Reagens vermeiden will, so muss man einen Theil der in 4) erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit durch kohlensaures Alkali zersetzen und mit einem Ueberschusse desselben abdampfen, bis der gröfste Theil der ammoniakalischen Salze zerstört ist. Nachdem man zu der abgedampften Masse Wasser gesetzt, und einen ungelösten Rückstand erhalten, prüft man denselben durchs Löthrohr auf Zinkoxyd.

8) Die Gegenwart der Kalkerde findet man in der in 4) erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeit durch Oxalsäure.

9) Die Gegenwart der Alkalien findet man am sichersten, wenn die in 4) erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit durch Schwefelammonium von den Metalloxyden befreit ist. Die filtrirte Flüssigkeit kann dann aufser Alkalien nur noch Magnesia und Kalkerde enthalten, die man nach der S. 834 angegebenen Methode von den Alkalien scheidet.

Es ist übrigens noch nöthig, in den durch kohlensaure Baryterde nicht gefällten Oxyden die oben S. 876 genannten Chloride aufzusuchen.

Der beschriebene umständliche Gang der Untersuchung braucht übrigens von einem Geübten, der namentlich das Löthrohr gut anzuwenden versteht, nicht genau befolgt zu werden, weil die Gegenwart der meisten der eigentlichen Metalloxyde durch das Löthrohr gefunden werden kann, auch wenn sie mit einander gemengt sind.

b) Untersuchung der durch kohlensaure Baryterde gefällten Basen (und Säuren).

Bei der Untersuchung dieser Basen überzeugt man sich zugleich von der Gegenwart der wichtigsten oben S. 876 genannten Säuren.

Es ist aber schwerer, die Anwendung des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums bei der Untersuchung dieser schwach-basischen Oxyde zu vermeiden, als bei der der starken Basen.

1) Man behandelt das durch kohlensaure Baryterde Gefällte in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure. Dann bleibt die Schwefelsäure und die Selensäure in Verbindung mit Baryterde ungelöst.

2) Man überzeugt sich in einem kleinen Theile der sauren Auflösung vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks von der

Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphorsäure und der Arseniksäure. Erhält man durch dieses Reagens die gelbe Fällung, so prüft man vermittelst des Löthrohrs die zu untersuchende Substanz darauf, ob Arseniksäure darin enthalten ist.

3) Man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und scheidet dadurch in der Kälte die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde ab, kocht darauf lange und anhaltend die filtrirte Flüssigkeit; durch längeres Kochen werden Titansäure und Zinnoxyd gefällt, die mehr oder weniger mit Eisenoxyd verunreinigt sein können, doch mit um so weniger, je saurer die Auflösung war. Die gefällten Metallsäuren können durch Behandlung mit Schwefelammonium von einander geschieden werden.

4) Darauf fällt man durch Schwefelwasserstoffgas die Oxyde des Antimons, des Goldes, des Iridiums, des Rhodiums, des Palladiums, des Quecksilbers, des Kupfers, des Wismuths und des Cadmiums. Man scheidet die ersteren drei von den letzteren durch Schwefelammonium, wie in der früher S. 868 gegebenen Anleitung.

5) Nachdem die filtrirte Flüssigkeit vom aufgelösten Schwefelwasserstoff befreit worden ist, sättigt man sie mit kohlensaurem Alkali, und fügt dann in der Kälte einen Ueberschuss von Kalihydrat hinzu. Es werden dadurch Thonerde und Chromoxyd aufgelöst, während Eisenoxyd und Manganoxydul ungelöst bleiben. Erstere beide trennt man, indem man ihre Auflösung in Kalihydrat kocht, wobei die Thonerde aufgelöst bleibt, das Chromoxyd aber niedergeschlagen wird. Es kann entweder als solches oder als Chromsäure in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen sein, denn letztere ist jedenfalls durch die vereinte Wirkung der Chlorwasserstoffsäure und des Schwefelwasserstoffs in Chromoxyd verwandelt worden. — Eisenoxyd und Manganoxydul, das durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure aus dem Manganoxyd entstanden ist, werden auf bekannte Weise von einander getrennt.

B. Auffindung der Säuren.

Der Bequemlichkeit wegen sollen hier mit den Säuren solche einfache Stoffe abgehandelt werden, die mit Metallen salzähnliche Substanzen bilden, wie z. B. Jod, Brom, Fluor u. s. w.; wie dies auch schon mit ähnlichen Stoffen in den früheren Anleitungen der Fall gewesen ist.

Mehrere, und zwar gerade die wichtigsten Säuren findet man schon bei der Untersuchung zur Auffindung der Basen, namentlich wenn man sich der zuletzt gegebenen Anleitung vermittelst kohlensaurer Baryterde bedient.

Die Gegenwart einiger Säuren, die in den Auflösungen ihrer Salze beim Erhitzen derselben durch Chlorwasserstoffsäure sich zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduciren, kann, wie schon S. 865 bemerkt worden ist, aus dem dabei sich entwickelnden Chlorgeruch vermuthet werden. Zu diesen Säuren gehören: die Selensäure, die sich dabei in selenichte Säure verwandelt (Seite 429); die Chromsäure, die dabei in Chromoxyd verwandelt wird, besonders leicht, wenn man zu der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Auflösung etwas Alkohol setzt (S. 355); die Mangansäuren, die dadurch zu Manganoxydul reducirt werden (S. 89 und S. 92), und die Eisensäure, welche sich durch die Einwirkung jedweder Säure in Eisenoxyd verwandelt (S. 128). Auch die Vanadinsäure, so wie die Jodsäure, die Bromsäure, die Chlorsäure, und andere Säuren des Chlors werden durch Chlorwasserstoffsäure unter Entbindung von Chlor zersetzt, eben so auch die Salpetersäure, doch nur im concentrirten Zustande und beim Erhitzen.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass einige in Wasser unlösliche Säuren aus ihren Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, und durch einen Ueberschuss von Säure nicht wieder aufgelöst werden. Da diese oben, S. 866, schon genannt worden sind, so ist es nicht nöthig, hier weiter Rücksicht auf sie zu nehmen.

Es braucht ferner hier nicht Rücksicht genommen zu werden auf solche Säuren, welche durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelmetalle verwandelt, und als solche aus der sauren Auflösung abgeschieden werden; denn von diesen ist schon bei dem Gange der Untersuchung, um die Basen zu finden, geredet worden.

a) Als erster Versuch, welchen man mit einer unbekannten Substanz vorzunehmen hat, um dieselbe auf Säuren zu untersuchen, ist wohl anzurathen, dieselbe auf flüchtige Säuren zu prüfen. Dies geschieht auf die Weise, dass man die Verbindung im trockenen und gepulverten Zustande in einem trockenen Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und wenn sogleich dadurch keine Wirkung wahrgenommen wird,

das Ganze sehr mäfsig erhitzt. Die flüchtigen Säuren werden dadurch verjagt, und können dann schon oft durch den Geruch wahrgenommen werden; deutlicher erkennt man sie in einigen Fällen, aber nicht immer, an den weifsen Nebeln, die entstehen, wenn ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab in das Probirglas so gesteckt wird, dass er die Masse nicht unmittelbar berührt. Die Säuren, die durch Schwefelsäure, theils unzersetzt, theils zersetzt, verflüchtigt werden, sind: Schweflichte Säure, deren Gegenwart dann sogleich durch ihren bekannten stechenden Geruch im freien Zustande wahrgenommen werden kann (S. 477). Unterschwefelsäure und unterschweflichte Säure, welche beide durch Zersetzung vermittelst Säuren schweflichte Säure entwickeln (S. 482 und 464); eben so Tetrathionsäure (S. 472) und Trithionsäure (S. 474), welche ebenfalls bei ihrer Zersetzung schweflichte Säure entbinden; Salpetersäure, deren Salze in der Kälte bei der Behandlung mit Schwefelsäure farblose Dämpfe geben (Seite 655), sich aber von den Salzen anderer flüchtiger Säuren auffallend unterscheiden; salpetrichte Säure, deren Salze, auf dieselbe Weise behandelt, gelbrothe Dämpfe geben (S. 651); Chlorsäure, deren Salze bei der Behandlung mit Schwefelsäure Unterchlorsäure entwickeln (S. 563); Bromsäure, die in ihren Salzen durch Schwefelsäure in charakteristisch gefärbtes Bromgas und Sauerstoffgas zersetzt wird (S. 574); Kohlensäure, deren Salze nicht blofs in fester Form, sondern auch in verdünnten Auflösungen nicht nur durch Schwefelsäure, sondern auch durch alle in Wasser auflöslichen Säuren Kohlensäuregas unter Brausen entweichen lassen, das aber durch einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab keine Nebel bilden kann (S. 642); endlich Oxalsäure, die im wasserhaltigen Zustande und in ihren Salzen durch Schwefelsäure unter Brausen in Kohlensäure- und in Kohlenoxydgas zerlegt wird (S. 635).

Die concentrirte Schwefelsäure entwickelt ferner aus den meisten (nicht aus allen) Chlormetallen Chlorwasserstoffsäure (Seite 552); aus den meisten Brommetallen Bromgas, das an seiner Farbe leicht erkannt werden kann, so wie auch schweflichte Säure und Bromwasserstoffsäure (S. 571); aus fast allen Jodmetallen entwickelt die concentrirte Schwefelsäure violett gefärbtes Jodgas und schweflichte Säure (S. 582); aus den Fluormetallen Fluorwasserstoffsäure, die durch die Aetzung des Glases sich von allen anderen flüchtigen Säuren unterschei-

det (S. 540); aus den Kieselfluormetallen Fluorkieselgas und Fluorwasserstoffsäure (S. 608); aus Borfluormetallen Fluorborgas und Fluorwasserstoffsäure (S. 622). Die Schwefelmetalle entwickeln bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure theils Schwefelwasserstoffgas, theils schweflichte Säure.

Es ist im Allgemeinen leicht, eine durch Schwefelsäure aus ihren Salzen ausgetriebene flüchtige Säure zu erkennen, sie mag durch dieselbe unzersetzt oder zersetzt verjagt worden sein. In den meisten Fällen erkennt man schon theils am Geruch, theils an der Farbe des entweichenden Gases, welche Säure in der Verbindung enthalten sein kann; um dann sicher zu sein, dass man wirklich die rechte Säure gefunden hat, braucht man nur die Verbindung noch durch die Reagentien, gegen welche sich die in ihr vermuthete Säure charakteristisch verhält, und welche in der ersten Abtheilung dieses Bandes angegeben sind, zu prüfen. Wenn aber mehrere flüchtige Säuren zugleich in einer Verbindung enthalten sind, so kann man allerdings auf diese Weise die eine oder die andere Säure leicht übersehen.

Die schweflichtsauren Salze entwickeln bei der Zersetzung vermittelst Säuren den charakteristischen Geruch der schweflichten Säure nur dann, wenn sie nicht, was aber gewiss nur selten vorkommt, mit solchen Salzen gemengt sind, die bei der Zersetzung vermittelst Schwefelsäure eine leicht oxydirende Säure oder eine andere oxydirende Substanz entwickeln, wie z. B. die salpetersauren, chlorsauren u. s. w. Salze. Es gehört viel Uebung dazu, den Geruch der schweflichten Säure im gasförmigen Zustande deutlich zu erkennen, wenn sie mit Chlorgas gemengt ist, durch welches sie bei Abwesenheit von Wasser nicht zersetzt wird. Auch wenn ein schweflichtsaures Salz mit einem Schwefelmetalle gemengt ist, das durch Zersetzung vermittelst Säuren Schwefelwasserstoffgas entwickelt, zerstört dies die frei gewordene schweflichte Säure (Seite 477); daher kann dann so wenig das Schwefelmetall an dem sich entwickelnden Geruch nach Schwefelwasserstoff, als das schweflichtsaure Salz an dem Geruch nach schweflichter Säure erkannt werden, wenn nicht das eine oder das andere im Uebermaafse vorhanden ist. Die schweflichtsauren Salze lassen sich bei der Zersetzung mit Schwefelsäure eigentlich nur dann an dem Geruch nach schweflichter Säure erkennen, wenn sie mit kohlensauren oder oxalsauren Salzen, oder auch mit Salzen, welche sogenannte feuer-

beständige Säuren enthalten, schwieriger schon wenn sie mit Chlor- oder Fluormetallen zusammen vorkommen.

Von den Salzen der Unterschwefelsäure und der unterschweflichten Säure, so wie von den Salzen der anderen Säuren des Schwefels, die weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure und die schweflichte Säure haben, gilt dasselbe. Wenn ein unterschweflichtsaures Salz mit einem in Wasser auflöslichen Schwefelmetalle zusammen vorkommt, wie dies der Fall ist, wenn Schwefel mit einem wasserhaltigen Alkali geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht worden ist, so kann die Gegenwart dieses Salzes nur auf die Weise gefunden werden, dass man die Auflösung mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd im Ueberschusse vermischt; es wird durch das auflösliche Schwefelmetall Schwefelzink niedergeschlagen, während der Ueberschuss des Zinkoxydsalzes, so wie das unterschweflichtsaure Salz aufgelöst bleibt. In der abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man nun nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart des unterschweflichtsauren Salzes an dem Geruch nach schweflichter Säure und an dem Niederschlage von Schwefel, der sich aus der Flüssigkeit absondert (Thl. II, S. 495). — Da, wenn ein unterschweflichtsaures Salz, das mit einem auflöslichen Schwefelmetall zusammen vorkommt, durch eine verdünnte nicht oxydirende Säure, die schweflichte Säure aus dem ersteren erst später entwickelt wird, als der Schwefelwasserstoff aus dem letzteren, so kann oft, wenn der Geruch der letzteren sich schon verloren hat, die schweflichte Säure noch deutlich an dem Geruch erkannt und durch ihn auf die Gegenwart eines unterschweflichtsauren Salzes geschlossen werden.

Die salpetersauren Salze, so wie die salpetrichtsauren Salze, entdeckt man am sichersten durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydulauflösungen bei Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefelsäure (S. 659 und S. 652). Nur wenn geringe Mengen von salpetersauren Salzen mit grofsen Mengen von Chlormetallen verbunden sind, erfordert die Erzeugung dieser Reaction Vorsicht (S. 661). Auch an der Eigenschaft, mit verbrennlichen Körpern bei erhöhter Temperatur zu verpuffen, lassen sich die salpetersauren Salze in Mengungen erkennen, doch können sie in dieser Hinsicht mit chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salzen verwechselt werden.

Die Gegenwart der chlorsauren und bromsauren Salze lässt sich, wenn sie auch mit mehreren anderen Salzen gemengt

vorkommen, leicht erkennen, da die meisten derselben im trockenen Zustande bei einer nicht sehr grofsen Hitze in einer kleinen Retorte Sauerstoffgas entwickeln, und zwar schon bei einer weit niedrigeren Temperatur als die salpetersauren Salze. Aufser den chlorsauren und bromsauren Salzen ist dies auch bei den jodsauren Salzen der Fall. — Sind aber diese Salze gemengt mit solchen, deren Säuren höher oxydirt werden können, namentlich mit Salzen organischer Säuren, so können beim Erhitzen bedeutende Detonationen entstehen, bedeutender als sie unter ähnlichen Umständen salpetersaure Salze geben würden. — Aber auch mit Salzen anderer Säuren gemengt, zeichnen sich diese Säuren durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure und concentrirte Schwefelsäure aus.

Die kohlensauren Salze erkennt man von fast allen Salzen am leichtesten, wenn sie auch mit vielen anderen Salzen zusammen vorkommen, und zwar an dem geruchlosen Gase, das sich unter Brausen aus den Auflösungen derselben, selbst wenn diese ziemlich verdünnt sind, beim Zusatze von Säuren entwickelt. Es ist schon oben, S. 845, gezeigt worden, wie die Anwesenheit der Kohlensäure gefunden werden kann, wenn das Salz zugleich auch ein Schwefelmetall enthält, das durch Zersetzung mit Säuren, unter Brausen, Schwefelwasserstoffgas entwickelt. — Die entweichende Kohlensäure erzeugt, wenn sie mit einem Glasstab, der mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet ist, in Berührung kommt, keine Nebel.

Die Gegenwart der oxalsauren Salze findet man in der Auflösung durch das ausgezeichnete Verhalten derselben gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde (S. 634), selbst wenn noch andere Salze vorhanden sind; denn von allen unorganischen Säuren, die durch Schwefelsäure aus ihren Verbindungen gasförmig ausgetrieben werden, zeigt keine eine ähnliche Reaction.

Die mangansauren und übermangansauren, so wie die eisensauren Salze, sind an vielen ihrer Eigenschaften so leicht zu erkennen, dass ihre Gegenwart, auch wenn sie mit mehreren anderen Salzen zusammen vorkommen, leicht festgestellt werden kann.

Die Chlormetalle lassen sich in den Auflösungen an ihrem Verhalten gegen eine Auflösung von Silberoxyd leicht erkennen, selbst wenn noch sehr viele Salze anderer Säuren zugegen sind. Die Unauflöslicheit des dadurch entstehenden

Niederschlages in Salpetersäure ist bei diesen Untersuchungen ein besseres Erkennungsmittel des Chlorsilbers, als die Auflöslichkeit desselben in Ammoniak, da das Chlorsilber zwar durch Ammoniak leicht aufgelöst wird, aber zu gleicher Zeit durch dasselbe oft Substanzen mit weifser Farbe aus der Auflösung gefällt werden, wodurch das gefällte Chlorsilber einem Ungeübten leicht unlöslich in Ammoniak zu sein scheinen kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn in der Auflösung Quecksilberchlorid enthalten ist. Die Unauflöslichkeit in verdünnter Salpetersäure theilt, wie schon oben angeführt worden ist, das Chlorsilber mit dem Bromsilber und dem Jodsilber, so wie mit dem bromsauren und jodsauren Silberoxyd.

Die Brommetalle, die Jodmetalle und die bromsauren Salze lassen sich zwar leicht in Auflösungen entdecken, doch kann man, wenn diese zugegen sind, die Gegenwart eines Chlormetalles leicht übersehen. Wie man ein auflösliches Chlormetall entdecken kann, wenn es mit einem auflöslichen Brom- oder Jodmetalle zusammen in einer Verbindung enthalten ist, wurde schon oben, S. 572 und 579 angeführt. Brommetall wird auch in den kleinsten Mengen durch Chlorwasser und Aether (S. 570), Jodmetall durch Stärkemehl und Chlorwasser, oder durch Palladiumoxydulauflösung gefunden (S. 579 und 580).

Sind Chlormetalle oder auch Brommetalle mit einzelnen Salzen, die eine metallische Säure enthalten, gemengt, so können aus dieser Mengung durch concentrirte Schwefelsäure flüchtige, Chlor enthaltende Verbindungen entwickelt werden, die in einigen Fällen eine charakteristische Farbe haben, wie z. B. wenn chromsaure Salze mit den genannten Verbindungen gemengt sind (S. 357).

Die Gegenwart der Fluormetalle kann auf die gewöhnliche Weise sehr leicht erkannt werden, selbst wenn diese mit allen anderen Salzen in einer zu untersuchenden Verbindung vorkommen sollten (S. 540). — In den Kieselfluormetallen erkennt man die Gegenwart des Fluormetalles auf dieselbe Weise, und die Gegenwart des Fluorkiesels an der Fällung von Kieselsäure, die in der Auflösung derselben durch Alkalien entsteht (S. 432). — Es muss nur hier bemerkt werden, dass oft bei Gegenwart von vieler überschüssiger Kieselsäure bei der Zersetzung der Fluormetalle und der Kieselfluormetalle durch concentrirte Schwefelsäure entweder gar keine oder nur eine höchst schwache Aetzung auf Glas erfolgt. Doch kann dieser

Fall nur selten bei in Wasser auflöslichen Verbindungen vorkommen.

Die Borfluormetalle erkennt man in allen Verbindungen ebenfalls daran, dass sie bei der Zersetzung mit Schwefelsäure das Glas ätzen (bei Gegenwart von vieler Kieselsäure oder Borsäure ist dies nicht der Fall), und mit Schwefelsäure und Alkohol gemengt der Flamme des letzteren eine grüne Farbe mittheilen (S. 622). Ihre wässerigen Auflösungen bräunen zwar das Curcumapapier nicht, wohl aber, wenn zu derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist.

Wie die Gegenwart der Schwefelmetalle in zusammengesetzten Verbindungen gefunden werden kann, ist schon oben, S. 883, gezeigt worden.

b) Wenn durch Schwefelsäure aus der Verbindung eine flüchtige Säure weder unzersetzt noch zersetzt entwickelt worden ist, so können in der Verbindung enthalten sein: Jodsäure, Phosphorsäure, phosphorichte Säure, unterphosphorichte Säure, Borsäure, Kieselsäure und mehrere andere Säuren, von deren Auffindung indessen schon bei der Untersuchung, um die Basen zu erkennen, geredet worden ist; auch wenn Selensäure zugegen sein sollte, erhält man ebenfalls schon bei diesem Theile der Untersuchung davon eine Andeutung, weil dann die Verbindung beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt, während die Selensäure in selenichte Säure verwandelt wird, die sich durch Schwefelwasserstoff als Schwefelselen fällen lässt.

Die jodsauren Salze erkennt man daran, dass sie durch reducirende Mittel zu Jodmetallen oder zu Jod reducirt, und dann leicht durch Stärkemehl erkannt werden können (S. 585). Uebrigens ist die Jodsäure von den Säuren der Abtheilung *b*, (aufser Selensäure) die einzige, welche aus Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt.

Die unterphosphorichtsauren Salze, so wie die phosphorichtsauren Salze, können daran leicht erkannt werden, dass sie aus einer Quecksilberchloridauflösung, bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, Quecksilberchlorür fällen, doch muss das Quecksilberchlorid im Uebermaafse vorhanden sein, weil sonst metallisches Quecksilber aus der Auflösung gefällt wird (S. 498 und 503). Aufserdem verhalten sich diese Salze beim Glühen so charakteristisch, dass sie mit anderen nicht verwechselt werden können. Werden unterphosphorichtsaure

Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zersetzen sie dieselbe, entwickeln schweflichte Säure und verwandeln sich in Phosphorsäure.

Die Kieselsäure wird aus ihren alkalischen Auflösungen vollständig abgeschieden, wenn die mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt wird (S. 593).

Wie Phosphorsäure und Borsäure in zusammengesetzten Verbindungen zu entdecken sind, ist schon oben, S. 840, gezeigt worden. Ist die Phosphorsäure als [a]Phosphorsäure oder [b]Phosphorsäure vorhanden, so wird sie durch die Behandlung mit Schwefelsäure in [c]Phosphorsäure verwandelt, und kann als solche unter allen Umständen sogleich durch Behandlung mit molybdänsaurem Ammoniak erkannt werden.

2) Qualitative Untersuchung der in Wasser unlöslichen Substanzen.

Ist die Substanz in Wasser unlöslich, so wird sie in Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme entwickeln mehrere unlösliche Superoxyde Chlor. Dies geschieht bei chromsauren, vanadinsauren, tellursauren, selensauren, eisensauren, übermangansauren und mangansauren Salzen; so wie noch bei den unlöslichen Salzen der anderen oben, S. 881, genannten Säuren, ferner beim Ceroxyd, Manganoxyd und Mangansuperoxyd, beim Kobaltsuperoxyd, Nickelsuperoxyd, beim rothen und braunen Bleisuperoxyd, so wie bei einigen anderen Superoxyden, die seltener vorkommen.

Die Auflösung der Verbindung in einer Säure wird darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt, und der Gang der Untersuchung so fortgesetzt, wie bei den in Wasser löslichen Verbindungen. Es ist indessen hierbei alles das zu berücksichtigen, was bei der Analyse zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen, S. 841, gesagt worden ist.

Zu den in Säuren löslichen Verbindungen gehören die meisten Metalllegirungen, welche durch Salpetersäure oder durch Königswasser oxydirt und aufgelöst werden können. Es ist von der Untersuchung derselben schon oben, S. 858, gehandelt

worden, und es muss hier noch bemerkt werden, dass es nicht nur Metalle und Verbindungen von Metallen geben kann, welche gar nicht durch einfache Salpetersäure oxydirt werden können, wie z. B. Verbindungen von vielem Gold mit wenig Silber, sondern auch solche, welche auch der Einwirkung des Königswassers, und selbst des kochenden Königswassers widerstehen, wie z. B. das Rhodium (S. 208) und das Iridium (S. 212) und die Verbindungen des Iridiums mit dem Osmium (S. 219). Auch selbst Verbindungen von vielem Silber mit Gold sind scheinbar nicht in Königswasser löslich (S. 233). — Die meisten dieser in Königswasser nicht löslichen und nicht oxydirbaren Verbindungen finden sich nur in der Natur, und kommen bei analytischen Untersuchungen sehr selten vor. Es ist ihrer auch an den angeführten Orten ausführlich gedacht worden.

Aufserdem sind mehrere Arsenikmetalle und besonders Phosphormetalle, wenn sie auch Metalle enthalten, die in verdünnten nicht oxydirenden Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure löslich sind, in denselben vollkommen unlöslich (S. 363 und S. 493), werden aber durch Salpetersäure und Königswasser oxydirt und lösen sich in diesen Säuren auf.

Auch mehrere einfache nicht metallische Substanzen, wie Schwefel und Kohle (diese besonders als Graphit), lösen sich in nicht oxydirenden Säuren nicht, und werden schwierig (Graphit gar nicht) von Salpetersäure und Königswasser oxydirt und aufgelöst.

Zu den Verbindungen, welche durch Säuren nur theilweise aufgelöst werden, gehören viele Verbindungen der Kieselsäure mit Basen, von denen die Basen sich in der Säure auflösen, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (S. 600).

Zu den in Wasser und in Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen Substanzen gehören aufser denen, die S. 820 angeführt worden sind, noch mehrere Verbindungen der Selensäure mit denselben Basen, mit welchen auch die Schwefelsäure in Säuren unlösliche und schwerlösliche Verbindungen bildet (Seite 429).

Auch mehrere einfache Oxyde oder Säuren (und Verbindungen derselben mit Basen), welche in der Natur vorkommen, oder welche stark geglüht worden sind, widerstehen der Einwirkung oft der stärksten Säuren, und werden durch sie nicht gelöst. Zu diesen gehören: Thonerde (als Korund, Rubin

und Sapphir), so wie die in der Natur vorkommenden Verbindungen derselben mit Talkerde (Spinell) und mit Zinkoxyd (Gahnit); Beryllerde, besonders in ihrer in der Natur vorkommenden Verbindung mit Thonerde (Chrysoberyll), Zirconerde, nach dem Glühen, Titansäure, sowohl die durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällte, als auch die stark geglühte, so wie die in der Natur vorkommende Titansäure (Rutil, Brookit und Anatas); Zinnoxyd nach dem Glühen, so wie auch das in der Natur vorkommende Zinnoxyd (Zinnstein), antimonsaure antimonichte Säure (S. 276), so wie die geglühten antimonsauren Salze, Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, nach dem Schmelzen (sie ist jedoch nicht ganz unauflöslich in Säuren und leicht auflöslich in alkalischen Auflösungen); Chromoxyd im geglühten Zustande, so wie dessen in der Natur vorkommende Verbindung mit Eisenoxydul (Chromeisenstein), Kieselsäure in allen ihren Modificationen, so wie sehr viele Verbindungen derselben mit Basen.

Diese Substanzen werden in fein gepulvertem Zustande selbst durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wenig, und oft gar nicht angegriffen. Dagegen können viele von ihnen vollständig auflöslich gemacht werden, wenn man sie in fein gepulvertem Zustande mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge schmelzt.

Nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali lösen sich durch hinzugefügtes Wasser folgende von diesen Substanzen ganz vollständig auf: Thonerde, in allen ihren in der Natur vorkommenden Modificationen, so wie die Verbindungen derselben mit Magnesia (Spinell) und mit Zinkoxyd (Gahnit), Beryllerde, auch ihre Verbindung mit Thonerde (Chrysoberyll), Titansäure (jedoch darf zur Auflösung nur kaltes Wasser angewandt werden, da durchs Erhitzen der Auflösung die Titansäure gefällt wird), Wolframsäure (jedoch nur wenn man das überschüssige zweifach-schwefelsaure Kali durch Wasser fortgeschafft hat (Seite 318), und Molybdänsäure. — Chromoxyd (und Chromeisenstein) verwandelt sich durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali in unlösliches grünes schwefelsaures Chromoxyd-Kali (S. 350). Zinnoxyd, Tantalsäure, Pelopsäure, Niobsäure und Kieselsäure zeichnen sich vor fast allen anderen Verbindungen dadurch aus, dass sie durchs Schmelzen mit zwei-

fach-schwefelsaurem Kali gar nicht löslich gemacht werden können. Werden die geschmolzenen Massen mit Wasser behandelt, so bleiben die Säuren vollständig ungelöst zurück, und das saure schwefelsaure Kali kann vollständig durchs Auswaschen getrennt werden. Dann kann das Zinnoxyd durch Digestion mit Schwefelammonium von den anderen Säuren, welche in diesem Reagens unlöslich sind, der Tantalsäure, der Pelopsäure, der Niobsäure und der Kieselsäure, getrennt werden. Die Kieselsäure kann man von den anderen Säuren nur durch Fluorwasserstoffsäure scheiden, mit welcher sie sich verflüchtigt (S. 592).

Dass auch viele metaphosphorsaure Salze und mehrere saure arseniksaure Salze in Säuren unlöslich sind, und nur durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst werden können, ist schon oben, S. 822, erwähnt worden.

Anleitung zur qualitativen Untersuchung von einigen häufiger vorkommenden Verbindungen, die nur gewisse Bestandtheile enthalten, und deren Untersuchung man sich durch einen besondern Gang erleichtern kann.

Zu diesen Verbindungen gehören besonders die kieselsauren Verbindungen, sowohl die, welche in der Natur vorkommen, als auch die, welche künstlich erzeugt werden, die Ackererden und die Mineralwasser.

Ueber die Analyse der kieselsauren Verbindungen.

Diese Verbindungen, welche den gröfsten Theil der Mineralien bilden und die sich auch künstlich bei metallurgischen Processen als Schlacken bilden, erkennt man und unterscheidetsie von anderen nicht kieselsäurehaltigen Mineralien am leichtesten durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre. Werden sie nämlich auf Kohle mit Phosphorsalz geschmolzen, so bleibt dabei die Kieselsäure ungelöst zurück, welche während des Blasens in

der flüssigen Kugel wie eine durchscheinende, aufgeschwollene Masse schwimmt (S. 604).

Von den Verbindungen der Kieselsäure, welche in der Natur vorkommen, enthalten die meisten nur wenige, und meistentheils dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen relativen Verhältnissen. Man kann sie daher füglich mit den organischen Substanzen vergleichen, die auch nur aus wenigen Bestandtheilen bestehen, und durch Verschiedenheit des relativen Verhältnisses ihrer Bestandtheile eine so grofse Mannigfaltigkeit zeigen. Die gewöhnlichen Bestandtheile, auf welche man unbekannte in der Natur vorkommende Silicate immer untersuchen muss, sind aufser Kieselsäure noch: Thonerde, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxydul, kleine, selten gröfsere Mengen von Manganoxydul, Alkalien und auch Wasser. Aufser diesen Bestandtheilen enthalten einige kieselsaure Verbindungen noch einige andere selten vorkommende Oxyde, Säuren oder nicht metallische Stoffe. Wenn diese aber nicht zugegen sind, so ist der Gang, den man bei der qualitativen Untersuchung dieser Silicate einzuschlagen hat, einfach; auch ist es in dem Fall, dass die Bestandtheile der Verbindung quantitativ bestimmt werden sollen, in den meisten Fällen fast gar nicht nöthig, eine qualitative Untersuchung vorhergehen zu lassen, sondern man kann gleich mit der Analyse nach den Vorschriften anfangen, die im zweiten Bande dieses Werkes S. 618 in dem Abschnitt Kiesel gegeben sind. Es sollen daher nur wenige Bemerkungen über die qualitative Untersuchung der Silicate folgen.

Die meisten Bestandtheile der in der Natur sich findenden Silicate sind von der Art, dass ihre Gegenwart, selbst wenn sie in bedeutender Menge vorkommen, nicht füglich durch eine Untersuchung vermittelst des Löthrohrs allein gefunden werden kann. Von den genannten Bestandtheilen sind es besonders nur die Kieselsäure, so wie die Oxyde des Mangans und des Eisens, deren Gegenwart sich mit Sicherheit in den Silicaten durch das Löthrohr auffinden lässt.

Von der Gegenwart der Kieselsäure in den Silicaten überzeugt man sich leicht durch das Verhalten derselben gegen Phosphorsalz (S. 604). Auch das Verhalten der Silicate gegen Soda muss wohl berücksichtigt werden, da man durch dasselbe schon bestimmen kann, ob die Menge der Kieselsäure im Silicate mehr oder minder bedeutend ist. Bei sehr vorwaltender

Kieselsäure in den Silicaten erhält man mit Soda ein klares Glas (S. 605 und S. 787).

Die Gegenwart des Eisenoxyduls findet man in den Silicaten durch Behandlung sowohl mit Phosphorsalz als auch mit Borax (S. 120); die des Manganoxyduls aber durch Behandlung des gepulverten Silicats mit Soda auf Platinblech (Seite 82).

Die übrigen Bestandtheile, besonders wenn mehrere derselben zusammen vorkommen, können dagegen gar nicht oder nicht mit völliger Sicherheit durch das Löthrohr erkannt werden. Enthält das Silicat vorwaltende Thonerde, so erkennt man diese im Silicate durch die Behandlung desselben mit salpetersaurer Kobaltauflösung (S. 54), zumal da die Gegenwart der Kieselsäure hierbei nicht störend einwirkt. Auch nach dem Schmelzen behält das thonerdehaltige Silicat die blaue Farbe zwar bei, aber auch solche Silicate, die Kalkerde oder ein Alkali ohne Thonerde enthalten, geben beim Schmelzen ein blaues Glas, weshalb die Hitze niemals bis zum Schmelzen gesteigert werden muss. — Enthält das Silicat vorwaltende Magnesia, so kann dieselbe ebenfalls durch Behandlung mit salpetersaurer Kobaltauflösung erkannt werden (S. 48), da auch die Gegenwart der Kieselsäure die charakteristische Reaction, die schmutzig-rosenrothe Farbe, nicht verhindert. Hierbei kann die Probe noch stärker erhitzt werden, man kann sogar versuchen sie zum Schmelzen zu bringen, weil bei Gegenwart von Magnesia die rothe Farbe nicht nur bleibt, sondern gewöhnlich noch deutlicher hervortritt.

Jedenfalls kann man nicht mit Sicherheit durch die Reaction gegen salpetersaure Kobaltauflösung auf die Gegenwart der Thonerde in den Silicaten schliefsen, mit mehr Sicherheit auf die der Magnesia, aber nie auf die Abwesenheit dieser Erden, wenn man durch das Reagens nicht eine blaue oder schmutzig-fleischrothe Farbe erhält, da mehrere Bestandtheile, namentlich Eisenoxyd und andere Metalloxyde die Erzeugung der genannten Farben verhindern können.

Es ist schon oben Seite 599 angeführt worden, dass die mannigfaltigen kieselsauren Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, sich gegen Reagentien, namentlich gegen Säuren sehr verschieden verhalten. Sie werden entweder durch Säuren zersetzt, oder sie widerstehen mehr oder weniger der Einwirkung selbst oft der stärksten Säuren.

Wie die in der Natur vorkommenden Silicate verhalten sich auch die bei den metallurgischen Processen erzeugten Schlacken. Sie enthalten gewöhnlich aufser Kieselsäure vorzüglich dieselben Basen, wie die natürlichen Silicate, doch finden sich in ihnen häufiger geringe Mengen von fremden, namentlich von seltenen Bestandtheilen.

Gegen Säuren verhalten sich die Schlacken wie die natürlichen Silicate.

Man muss bei der qualitativen Untersuchung eines Silicats, nachdem man sich durch sein Verhalten vor dem Löthrohr von der Gegenwart der Stoffe, welche man mit Sicherheit durch dieses Instrument entdecken kann, überzeugt hat, dasselbe in fein gepulvertem Zustande entweder mit Chlorwasserstoffsäure, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzen, in welchem letzteren Fall man indessen auf die Auffindung der Alkalien in dem Silicate verzichten muss.

In beiden Fällen wählt man zur qualitativen Untersuchung keine gröfseren Mengen als ein bis zwei Decigramme.

Bei der Zerlegung der Silicate durch Chlorwasserstoffsäure übergiefst man es im fein gepulverten Zustande in einem Reagensglase mit concentrirter, aber nicht rauchender Chlorwasserstoffsäure, und unterstützt die Einwirkung durch Wärme. Es ist immer zu empfehlen, darauf Acht zu geben, ob sich hierbei ein Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt, und ein mit essigsaurer Bleioxydauflösung befeuchtetes Papier, über der Oberfläche gehalten, mehr oder weniger gebräunt wird, wodurch sich die Gegenwart von Schwefelmetallen im Silicat zu erkennen giebt, oder ob durch die Einwirkung der Säure ein Brausen von geruchloser Kohlensäure stattfindet, wodurch sich die Gegenwart eines Carbonats im Silicat erweist. — Nach der Zersetzung verdünnt man das Ganze mit Wasser, lässt die ausgeschiedene Kieselsäure sich absetzen, filtrirt dieselbe, und prüft sie vermittelst des Löthrohrs.

Soll das Silicat durch kohlensaures Alkali zersetzt werden, so schmelzt man es sehr fein gepulvert in einem kleinen Platintiegel mit dem Dreifachen seines Gewichts von einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomgewichten über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge.

Plattner bewirkt auch dieses Schmelzen durch Hülfe des Löthrohrs. Er mengt das fein gepulverte Silicat mit Soda und

Borax; die Menge derselben richtet sich nach der Strengflüssigkeit der Substanz. In den meisten Fällen reicht man mit einem gleichen Theil Soda und einem gleichen Theil Borax (dem Gewichte nach) aus; enthält jedoch das Silicat viel Magnesia oder Thonerde, so muss man zwei Theile Borax anwenden. Das Gemenge packt man in einen Cylinder von feinem Filtrirpapier, welches mit einer Auflösung von Soda getränkt worden ist, und behandelt es in einer cylindrischen Grube auf der Kohle mit der Löthrohrflamme. In manchen Fällen geschieht die Schmelzung leichter mit der Oxydationsflamme, in anderen Fällen erreicht man seinen Zweck besser, wenn man die Reductionsflamme anwendet. Ist die Substanz frei von reducirbaren Metalloxyden und von Schwefelsäure, so kann man die Schmelzung mit der Oxydationsflamme bewirken; enthält sie aber diese Bestandtheile, wie namentlich die Schlacken und die Meteorsteine, in welchen Nickel enthalten ist, so muss man die Reductionsflamme anwenden, damit man die reducirbaren Metalloxyde metallisch ausscheiden, die Schwefelsäure zu Schwefel reduciren, und diesen theils mit dem Natrium der Soda, theils mit den reducirten Metallen verbinden kann.

Sind die reducirbaren Metalloxyde nur in so geringer Menge enthalten, dass sie sich schwer zu einem einzigen Korne reduciren lassen, so setzt man ungefähr 6 bis 8 Centigramme reines Silber oder Gold in einem Korne zu, und behandelt das Ganze im Reductionsfeuer. Hierbei lösen sich die erdigen Bestandtheile und die schwer reducirbaren Metalloxyde in dem Glase von Soda und Borax auf, und schmelzen zu einer leicht flüssigen Perle. Die etwa vorhandene Schwefelsäure, und die leicht reducirbaren Metalloxyde werden reducirt, und verbinden sich mit dem zugesetzten Silber oder Gold, und der Schwefel mit dem Natrium. Die Metallkugel begiebt sich auf eine Seite der Glasperle. Die Metalloxyde, welche im Glase aufgelöst bleiben, befinden sich darin auf der niedrigsten Stufe der Oxydation.

Eine solche Schmelzung, sie werde nun, je nachdem es nöthig ist, mit der Oxydations- oder mit der Reductionsflamme bewirkt, muss durch ein lebhaftes Feuer und mit gehöriger Beharrlichkeit ausgeführt werden, weil sonst keine vollkommene Auflösung oder Reduction der verschiedenen Bestandtheile erfolgt, und mancher derselben, besonders wenn er in geringer Menge vorhanden ist, entweder gar nicht oder nur zweifelhaft aufgefunden werden kann. Das geschmolzene Glas muss dünn-

flüssig, so viel wie möglich klar, und ohne Blasen und Metalltheilchen sein. Schäumt nach längerem Blasen die Glaskugel noch, oder zeigt sie nur einige Blasen, so ist dies ein Beweis, dass die Auflösung der nicht reducirbaren Theile oder die Reduction der reducirbaren Metalloxyde noch nicht vollendet ist, und man die Schmelzung bei lebhaftem Feuer noch länger fortsetzen muss.

Eine Probe, die im Oxydationsfeuer geschmolzen worden ist, kann man durch schnelles Umkehren der Kohle sogleich auf dem bereit stehenden Ambofs durch einen schwachen Stofs ausschütten, und darauf sogleich pulvern, was entweder in dem Thl. II, S. 652 beschriebenen Stahlmörser, oder in dessen Ermangelung zwischen Papier auf dem Ambofs, oder in einem Achatmörser geschehen kann. Das Pulvern sogleich nach der Schmelzung ist deshalb nöthig, weil das geschmolzene Glas leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, zähe wird, und dann schwer zu pulvern ist.

Eine Probe, die man im Reductionsfeuer geschmolzen und daraus ein Metallkorn reducirt hat oder in der das zugesetzte Silber oder Gold mit den reducirten Metallen zu einer Kugel geschmolzen ist, muss man im dünnflüssigen Zustande so lange mit einer guten Reductionsflamme bedeckt auf der Kohle von einer Stelle zur anderen langsam fliefsen lassen, bis man sich vollkommen überzeugt hat, dass das Glas ganz frei von Metallkügelchen und Blasen ist, und das Metall, zu einer einzigen Kugel vereinigt, sich daneben befindet. Ist dies nach Wunsch gelungen, so unterbricht man das Blasen und lässt die Probe auf der Kohle so weit abkühlen, dass sie erstarrt. Darauf hebt man sie von der Kohle, trennt mit dem Hammer auf dem Ambofs das Metallkorn vom Glase, reinigt das Glas von den etwa anhängenden Kohlentheilchen mit dem Messer, und pulvert es. Ist das Reductionsfeuer, in welchem die Schmelzung geschah, nicht rein und stark genug gewesen, so kann ein Theil der reducirbaren Metalloxyde zurückbleiben, wodurch man bei der weiteren Zerlegung des geschmolzenen Glases falsche Resultate erhalten kann.

Die Metalloxyde, welche bei einer Schmelzung mit Soda und Borax im Reductionsfeuer leicht reducirt und daher von den Erden und den nicht leicht reducirbaren Metalloxyden getrennt werden können, sind die Oxyde des Nickels, des Kupfers, des Wismuths, des Zinks, des Zinns, des Cadmiums, des Bleis, des

Tellurs, des Antimons, des Arseniks und die der edlen Metalle. Von diesen kommen nur wenige in den natürlichen Silicaten, und selbst in den Schlacken vor. Die Metalle, welche flüchtig sind, rauchen bei einer solchen Schmelzung entweder ganz, oder zum Theil fort. Sie beschlagen die Kohle, während die zurückbleibenden Metalle sich mit dem zugesetzten Silber oder Golde verbinden. Werden diese mit Flüssen dann der oxydirenden Löthrohrflamme ausgesetzt, so oxydiren sich die reducirten Metalle, und lösen sich in den Flüssen auf.

Die Metalloxyde, welche beim Schmelzen mit Soda und Kohle im Reductionsfeuer nicht reducirt werden können, sind die Oxyde des Eisens, des Mangans, des Chroms, des Urans, des Cers, des Kobalts (wenn die Substanz frei von Arseniksäure und das Kobaltoxyd nicht in zu grofser Menge vorhanden ist), ferner die Molybdänsäure, die Wolframsäure, die Titansäure, die Niobsäure, die Pelopsäure und die Tantalsäure, von welchen Oxyden auch nur wenige in den Silicaten vorkommen können.

Das bei der Schmelzung erhaltene Glas bringt man, nachdem es gepulvert ist, in ein kleines Porcellanschälchen und übergiefst es mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Auch hierbei muss man, wie bei der oben S. 894 angeführten Zersetzung, darauf achten, ob durch die Einwirkung der Säure ein Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken ist, wodurch sich die Gegenwart von Schwefelsäure oder von Schwefelmetallen in dem zu untersuchenden Silicate zu erkennen giebt. Durch die Behandlung mit Säure löst sich gewöhnlich das Ganze auf; man dampft es bis zur Trockniss zuletzt im Wasserbade ab, befeuchtet die trockene Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure, und fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu. Man filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und prüft sie vermittelst des Löthrohrs. Die abfiltrirte Flüssigkeit behandelt man nun eben so, wie die von der Kieselsäure geschiedene Auflösung, die man durch unmittelbare Zerlegung der Silicate vermittelst Chlorwasserstoffsäure erhalten hat (S. 894).

Zu dieser filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit setzt man, aber nur, wenn in derselben viel Eisenoxydul enthalten ist, Chlorwasser und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Dies ist nicht nöthig, wenn das Silicat mit Soda und Borax behandelt worden ist, weil beim Abdampfen der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Masse bis zur Trockniss das Eisenoxydul von selbst in Oxyd verwandelt

wird. Unter den Silicaten, welche durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, sind es besonders einige Schlacken, welche viel Eisenoxydul enthalten.

Die Flüssigkeit wird darauf mit Ammoniak übersättigt, wodurch Thonerde und Eisenoxyd gefällt werden, nebst kleineren Mengen von Talkerde und von Manganoxydul. Der Niederschlag, der bald und möglichst gut gegen den Zutritt der Luft geschützt, abfiltrirt und ausgewaschen werden muss, ist weifs, wenn nur Thonerde, oder diese wenigstens in sehr grofser Menge vorhanden war, braun gefärbt, wenn Eisenoxyd entweder allein, oder mit Thonerde gemengt in dem Niederschlage enthalten ist. Er wird nach einiger Zeit auf dem Filtrum, besonders auf der Oberfläche, schwarzbraun, wenn auch eine nicht sehr beträchtliche Menge von Manganoxydul durch das Ammoniak gefällt worden war.

Man nimmt den Niederschlag noch feucht vom Filtrum, und kocht ihn mit einer Auflösung von Kalihydrat, worauf man filtrirt und das Ungelöste auswäscht. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nur Thonerde. Zu derselben setzt man eine Auflösung von Chlorammonium, wodurch die Thonerde als weifser Niederschlag gefällt wird. Erfolgt kein Niederschlag, so war keine Thonerde im Silicat, oder vielleicht nur sehr geringe Spuren von derselben vorhanden. — Hatte die durch Ammoniak entstandene Fällung eine weifse Farbe und löste sie sich gänzlich in der Kalihydratlösung auf, so bestand sie aus reiner Thonerde.

Der durch die Kalilösung nicht gelöste braune Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Man fällt das Eisenoxyd entweder durch kohlensaure Baryterde, oder nach Sättigung der Auflösung vermittelst Ammoniaks durch bernsteinsaures Alkali. Letztere Methode ist einfacher. In der abfiltrirten Flüssigkeit überzeugt man sich von der Anwesenheit oder Abwesenheit der Talkerde, wenn man phosphorsaures Natron und noch etwas freies Ammoniak hinzufügt. Es fällt dann im ersteren Falle phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder. Hat man das Eisenoxyd durch kohlensaure Baryterde gefällt, so muss man zuerst durch Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde entfernen, ehe man die etwa vorhandene Talkerde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen will. — Dies gefällte Magnesiasalz kann phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak enthalten. Man erkennt die Gegenwart desselben schon, wenn die Fällung auf dem Filtrum sich durch den Zutritt der Luft bräunt. Hat man

daher im Silicat durch das Löthrohr die Gegenwart des Mangans gefunden, so muss man dasselbe zuerst durch etwas Schwefelammonium als Schwefelmangan entfernen, und dann, ohne das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören, die Magnesia durch phosphorsaures Natron und etwas Ammoniak niederschlagen.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag abfiltrirt worden ist, wird mit Oxalsäure versetzt, so aber, dass Ammoniak im Ueberschuss vorhanden bleibt. Es wird dadurch die Kalkerde als oxalsaures Salz gefällt. Selten fehlt sie in Silicaten vollkommen. Sie kann kleine Mengen von Manganoxydul enthalten, wenn viel von demselben vorhanden war. Die oxalsaure Kalkerde verwandelt sich durchs Glühen in kohlensaure Kalkerde, deren Auflösung in Säuren dann ferner noch durch Reagentien geprüft werden kann.

Ist das Silicat durchs Schmelzen mit Soda und Borax zersetzt worden, so kann die von der oxalsauren Kalkerde geschiedene Flüssigkeit nur noch auf Talkerde und Manganoxydul, nicht aber auf Alkalien untersucht werden. Hat man daher vermittelst des Löthrohrs Mangan im Silicat gefunden, so setzt man zu der Flüssigkeit Schwefelammonium, und nach Abscheidung des Schwefelmangans, ohne das überschüssige Schwefelammonium zu zerstören, phosphorsaures Natron und Ammoniak, um die Talkerde als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen.

Wenn aber das Silicat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden ist, so wird die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit zur Trockniss abgedampft, und die trockene Masse in einem kleinen Platintiegel geglüht, um alle ammoniakalischen Salze zu verjagen. Die geglühte Masse befeuchtet man mit einem Tropfen Wasser, erhitzt etwas, legt dann ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf dieselbe, und glüht, bei aufgelegtem Deckel, von Neuem. Löst sich der geglühte Rückstand in Wasser auf, so bestand er nur aus alkalischen Chlormetallen; bleibt aber bei der Behandlung mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, so bestand dieser aus Magnesia (und Manganoxydul; in diesem Fall ist aber die Farbe des Rückstandes braun und nicht weifs).

Die ungelöste Magnesia wird vermittelst des Löthrohrs näher untersucht; die Auflösung der alkalischen Chlormetalle aber darauf näher geprüft, ob sie aus Chlorkalium oder Chlornatrium

allein, oder aus einem Gemenge beider besteht. Zu einem Theil der concentrirten Auflösung setzt man Platinchlorid und Alkohol, und überzeugt sich durch einen entstehenden Niederschlag von der Anwesenheit des Chlorkaliums. Einen anderen kleineren Theil dampft man bis zur Trockniss und prüft die trockene Masse durch das Löthrohr auf Anwesenheit oder Abwesenheit von Chlornatrium.

Hat man das Silicat durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (mit oder ohne Zusatz von Borax) zersetzt, so kann man, wie schon oben bemerkt, sich nicht von der Gegenwart oder Abwesenheit der Alkalien im Silicat überzeugen. Will man jedoch die Alkalien in demselben finden, so ist es am zweckmäfsigsten, einen anderen Theil desselben in sehr fein gepulvertem Zustande durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen. Man verfährt hierbei ganz so wie bei quantitativen Untersuchungen, wie es Theil II, S. 647 ausführlich beschrieben ist. Es ist freilich etwas umständlich, sich zu einer qualitativen Untersuchung concentrirte Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, weshalb man gewöhnlich gleich eine quantitative Untersuchung anstellt. Man erhält, nach Verflüchtigung der Kieselsäure, als Fluorkiesel die Basen im schwefelsauren Zustande, und hat besonders bei Gegenwart einer gröfseren Menge von Kalkerde darauf zu sehen, dass man die erhaltene schwefelsaure Kalkerde vollständig auflöst.

Hat man nicht gerade concentrirte Fluorwasserstoffsäure vorräthig, so kann man statt derselben sich auch des Flufsspaths bedienen, und die Untersuchung so ausführen, wie es Thl. II, S. 645 ausführlich beschrieben ist. — Oft aber kann man, zur qualitativen Bestimmung der Alkalien in den Silicaten, dieselben in fein gepulvertem Zustande in einem Platintiegel durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzen, die auch oft solche Silicate zerlegt, welche der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure widerstehen.

Aufser den oben erwähnten häufiger vorkommenden Bestandtheilen in den Silicaten finden sich in denselben noch andere seltener vorkommende, von deren Gegenwart man sich durch eine qualitative Untersuchung überzeugen kann. Sie sind meistentheils in sehr kleinen Mengen darin enthalten, und werden deshalb häufig sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Untersuchungen ganz übersehen. Es ist aber, besonders in

wissenschaftlicher Hinsicht interessant, die Gegenwart mancher selten vorkommender Bestandtheile, namentlich in den in der Natur vorkommenden Silicaten darzuthun, da sie uns oft Aufschlüsse über die Entstehung derselben geben können. Es ist auch ferner öfters für die Technik wichtig, gewisse Bestandtheile in kleinen Mengen in den Silicaten der Schlacken nachzuweisen. Deshalb soll dieser Bestandtheile und ihrer Auffindung hier Erwähnung gethan werden.

Lithion. — Es findet sich im Spodumen, im Petalit, in mehreren Turmalinen und Glimmerarten, namentlich in dem sogenannten Lepidolith, und dem Glimmer von Zinnwald und Altenberg. Gewöhnlich lässt sich der Lithiongehalt in diesen Silicaten schon durch das Löthrohr entdecken (S. 18). Bei einem geringen Gehalte von Lithion wendet man einen Fluss aus einem Gemenge von Flufsspath und zweifach - schwefelsaurem Kali an (S. 19).

Baryterde. — Sie findet sich nur im Barytharmotom und im Brewsterit; sie lässt sich aber in diesen nicht durch das Verhalten dieser Silicate in der äufseren Löthrohrflamme auffinden (S. 30). Man muss nach der Zersetzung derselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas sehr verdünnter Schwefelsäure oder besser mit einer Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde versetzen, wodurch schwefelsaure Baryterde gefällt wird, welche durch das Löthrohr geprüft werden muss (S. 30), nachdem man einen Theil auf Kohle durch die Löthrohrflamme getrocknet und so stark erhitzt hat, dass er eine zusammenhängende Schicht bildet, die man mit der Pincette mit Platinspitzen abheben kann.

Strontianerde. — Sie ist gemeinschaftlich mit Baryterde im Brewsterit gefunden worden. Der Niederschlag, den man nach der Zersetzung desselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit durch schwefelsaure Kalkerde erhalten hat, muss, wenn man ihn längere Zeit sich hat setzen lassen, neben der schwefelsauren Baryterde auch schwefelsaure Strontianerde enthalten. Der Löthrohrflamme ausgesetzt, wird dieselbe mehr gelblichgrün als roth gefärbt.

Beryllerde. — Sie findet sich mit Thonerde zusammen im Smaragd, Euklas und Phenakit. Ihre Gegenwart in diesen Silicaten kann man nicht vermittelst des Löthrohrs finden. Hat man dieselben auf die oben S. 894 angeführte Weise durch

Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt, und darauf bei der ferneren Behandlung die Thonerde durch Ammoniak gefällt, so ist die ganze Menge der Beryllerde mit derselben niedergeschlagen worden. Man trennt dann beide durch kohlensaures Ammoniak. Aufserdem findet sich die Beryllerde auch in den Gadoliniten, im Leucophan und im Helvin, in welchen ihre Gegenwart erst durch eine vollständige Untersuchung und nicht durch oberflächliche Versuche, namentlich nicht durch Löthrohrversuche, gefunden werden kann. — Hat man bei der Untersuchung eines Silicats die Thonerde durch Ammoniak gefällt, so kann sie Beryllerde enthalten, oder man kann letztere auch für Thonerde halten, da beide im frisch gefällten Zustande viel Aehnlichkeit mit einander haben. Man kann zwar durchs Löthrohr vermittelst Kobaltsolution beide von einander unterscheiden (S. 54 und S. 58); wenn indessen der Niederschlag aus sehr viel Thonerde und wenig Beryllerde besteht, so ist dies nicht gut möglich. Es ist zwar das Verhalten beider Erden gegen Borax und Phosphorsalz ein etwas verschiedenes, aber sicherer ist es, auf nassem Wege vermittelst des kohlensauren Ammoniaks beide Erden von einander zu unterscheiden oder zu trennen.

Thorerde. — Unter den Silicaten ist die Thorerde nur im Thorit von Berzelius aufgefunden. Er kann schon durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden. Die abgeschiedene Kieselsäure hinterliefs bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron einen nicht unbedeutenden Rückstand, der nicht weiter untersucht worden ist.

Yttererde. — Sie findet sich in den Gadoliniten, dem Orthit, dem Pyrorthit, dem Yttrotitanit, wahrscheinlich auch im Eudialyt. Diese Silicate lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, wenn sie nicht vorher geglüht worden sind. Die gallertartige Kieselsäure hinterlässt dann gewöhnlich bei der Behandlung mit kohlensaurer Natronlösung einen nicht ganz unbedeutenden Rückstand, der die Bestandtheile des Silicats aber in einem anderen Verhältnisse enthält. Die Yttererde erkennt man darin nur, wenn man sie durch eine besondere Untersuchung abscheidet. Aufser den beiden, sie immer begleitenden Erden, der Terbin- und Erbinerde, enthält sie in den meisten Fällen noch Beryllerde, bisweilen auch Thonerde, welche beide, namentlich die erstere schwer durch Kalilösung von ihr zu trennen sind. Es ist nicht leicht, sich von der Gegenwart der Beryllerde in der Yttererde zu überzeugen; es glückt am besten auf die im zwei-

ten Theil S. 66 beschriebene Weise, indem man die Beryllerde in flüchtiges Chlorberyllium verwandelt. Dies kann auch manchmal Chloraluminium enthalten, was in der wässerigen Auflösung leicht durch kohlensaures Ammoniak zu entscheiden ist.

Ceroxydul. — Es findet sich mit den es, wie es scheint, immer begleitenden Oxyden, dem Lanthan- und dem Didymoxyd im Cerit, Allanit (Cerin), den Gadoliniten, dem Orthit, Pyrorthit, dem Tschewkinit. Die meisten dieser Silicate werden, wenn sie nicht geglüht worden sind, durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen und die Kieselsäure wird gallertartig abgeschieden; nur bei manchen Arten des Allanits ist dies nicht der Fall. Die ausgeschiedene Kieselsäure hinterlässt, mit kohlensaurer Natronauflösung behandelt, einen nicht unbedeutenden Rückstand. — Die Gegenwart des Cers kann man wohl im Cerit, in den anderen Silicaten aber nicht mit Bestimmtheit vermittelst des Löthrohrs erkennen.

Zirconerde. — Sie macht einen wesentlichen Bestandtheil des Zircons aus, und ist auch im Eudialyt enthalten, doch ist es, nach Svanberg's Untersuchungen, sehr ungewiss, ob die aus den verschiedenen Zirconarten und dem Eudialyt dargestellte Zirconerde immer die nämliche ist. Die Zircone sind schwer zu zersetzen, sowohl durch Fluorwasserstoffsäure als auch durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Auch vor dem Löthrohre werden sie selbst als feines Pulver durch Phosphorsalz nicht vollkommen zerlegt. Sie erfordern, wie das auch Thl. II, S. 702 bemerkt worden ist, eine lange und anhaltende Hitze. Der Eudialyt hingegen lässt sich schon durch Chlorwasserstoffsäure zerlegen. — Die Zirconerde kann in den Silicaten nur auf dem nassen Wege nachgewiesen werden.

Zinkoxyd. — Es findet sich im Zinkkieselerz, im Willemit, im Troostit; die Gegenwart desselben ist indessen etwas schwerer durch das Löthrohr in denselben nachzuweisen, da sie mit Soda auf Kohle durch die Löthrohrflamme etwas schwer einen Beschlag von Zinkoxyd geben (S. 98). In fein zerriebenem Zustande geschieht dies indessen leichter, und wendet man statt reiner Soda ein Gemenge von 2 Theilen Soda und 1 Theil Borax an, so wird das Zinkoxyd leicht reducirt, und beschlägt als Oxyd die Kohle, während die Kieselsäure im Flusse aufgelöst bleibt.

Nickeloxyd. — Es macht einen Bestandtheil des Pimeliths aus, und kommt auch in sehr kleinen Quantitäten im Chry-

sopras und in einigen Arten von Olivin vor. Im Pimelith kann man die Gegenwart des Nickels schon vor dem Löthrohr finden, indem bei der Behandlung mit Borax und Phosphorsalz die Gläser die Reactionen des Nickeloxyds zeigen (S. 112); auch erhält man bei der Behandlung mit Soda auf Kohle nach Abschlämmung der Kohle viel reducirtes Nickel, das dem Magnete folgt. Die Gegenwart der zum Theil äufserst kleinen Mengen von Nickel in den Olivinen lässt sich nur bei der Untersuchung auf nassem Wege, und auch bei dieser schwierig erkennen. Man fällt es als Schwefelnickel durch Schwefelammonium aus der von der Kieselsäure getrennten sauren Flüssigkeit, nachdem dieselbe vorher durch Ammoniak neutralisirt worden ist.

Kobaltoxyd. — Es kommt in manchen Schlacken vor. Wenn zugleich viel Eisen und Mangan vorhanden ist, so kann man die Gegenwart des Kobalts in dem angewandten Phosphorsalz vor dem Löthrohr auf die S. 106 angeführte Weise finden, wenn man es nicht auf nassem Wege abscheiden will.

Bleioxyd. — Aeufserst kleine Mengen von Bleioxyd sind vielleicht in den meisten Silicaten enthalten. Es ist dies Thl. II, S. 624 umständlich erörtert, und an diesem Orte auch gezeigt, wie dieselben erkannt und abgeschieden werden können. — In gröfseren Mengen kommt das Bleioxyd in Schlacken vor. In diesen kann man sich von der Anwesenheit desselben schon überzeugen, wenn sie auf Kohle mit der inneren Löthrohrflamme zur Kugel geschmolzen werden; sie geben dann einen Bleirauch auf der Kohle.

Kupferoxyd. — Sehr kleine Mengen desselben sind ebenfalls, wie dies auch Theil II, Seite 624 gezeigt ist, in den meisten Silicaten enthalten. Einen Hauptbestandtheil macht aber das Kupferoxyd im Dioptas und im Kupfergrün aus; von der Gegenwart in denselben kann man sich durch gewöhnliche Löthrohrproben mit Borax und Phosphorsalz überzeugen. Mit Soda auf Kohle wird in ihnen das Kupferoxyd in der inneren Löthrohrflamme leicht reducirt; es bildet sich eine Schlacke, die viele eingemengte Kupferkörnchen enthält, und zum Theil in die Kohle geht. — Aber auch in mehreren anderen in der Natur vorkommenden Silicaten, welche oft nur geringe, unwesentliche Mengen von Kupferoxyd enthalten, wie z. B. der Allophan, und der kupferhaltige Vesuvian von Norwegen (Cyprin), kann die Gegenwart des Kupferoxyds durchs Löthrohr leicht wahrgenommen werden, besonders wenn man diese Silicate mit

Borax oder Phosphorsalz in der inneren Flamme mit etwas Zinn behandelt. — In den kieselsäurehaltigen Schlacken findet man die Gegenwart des Kupferoxyds auf dieselbe Weise; wenn dasselbe aber in gar zu kleiner Menge vorhanden ist, muss man die Reduction auf Kohle vermittelst Soda bewirken (S. 163).

Zinnoxyd. — Auch dieses Oxyd ist in sehr kleinen Mengen mit Blei- und Kupferoxyd in den meisten Silicaten enthalten, aus welchen man es oft durch Reduction vermittelst Soda mit einem Zusatz von Borax auf Kohle durchs Löthrohr erhalten kann. Auch aus den Zinnschlacken erhält man das Zinn auf ähnliche Weise.

Chromoxyd. — Als wesentlicher Bestandtheil kommt das Chromoxyd im Kalkchromgranat vor, in welchem man die Gegenwart desselben durch das Löthrohr, wenn man ihn mit Borax und Phosphorsalz behandelt, entdecken kann. Als unwesentlicher Bestandtheil aber kommt das Chromoxyd in mehreren Silicaten vor, aber ungeachtet seiner geringen Menge färbt es dieselben sehr charakteristisch, und zwar auf zweierlei Art. Einige werden durch geringe Mengen von Chromoxyd schön grün gefärbt, wie z. B. der Smaragd, andere aber violett oder blutroth wie der Pyrop. Diese durch Chromoxyd blutroth gefärbten Silicate haben die Eigenthümlichkeit, durch blofses Erhitzen dunkler und endlich schwarz und undurchsichtig zu werden; wenn man sie dann aber gegen das Tageslicht hält, so erscheinen sie bei der Abkühlung schön dunkelgrün, werden darauf gelblich und farblos, und bei völliger Abkühlung endlich sind sie so blutroth wie vor dem Versuch. In diesen Silicaten, sie mögen grün oder blutroth gefärbt sein, kann man die Gegenwart des Chromoxyds schon durch das Löthrohr finden. Sie geben, mit Borax oder Phosphorsalz behandelt, eine Perle, die im Reductionsfeuer, besonders nach dem Erkalten, grün erscheint; der Smaragd zeigt jedoch die Reaction auf Chrom nur schwach. — Aufserdem finden sich kleine Mengen von Chromoxyd in einigen Arten des Serpentin und im Schillerspath. Diese geringe Quantität von Chrom kann, wenn zugleich viel Eisenoxyd in dem Silicate enthalten ist, nicht immer deutlich durch das Löthrohr erkannt werden.

Titansäure. — Sie findet sich als wesentlicher Bestandtheil im Titanit, im Yttrotitanit, im Tschewkinit und im Schorlamit. Im ersteren kann nur in der Phosphorsalzperle, nicht aber in der Boraxperle, durch eine gut reducirende Löthrohrflamme

die Titanreaction hervorgebracht werden; leichter geschieht dies durch Zinn. Beim Tschewkinit, in welchem aufser Titansäure und Eisenoxyd viel Ceroxydul, und die dasselbe begleitenden Oxyde vorkommen, kann man sich durch blofse Löthrohrversuche nicht von der Gegenwart der Titansäure überzeugen. Dies kann nur auf nassem Wege geschehen. — Kleine Mengen von Titansäure sind in sehr vielen Silicaten enthalten und werden oft selbst bei quantitativen Analysen übersehen. Wie man ihre Gegenwart findet, ist Thl. II, S. 697 gezeigt.

Tantalsäure. — Sie ist in geringer Menge von Berzelius in einigen Arten von Smaragd angetroffen worden; wie sie in denselben abgeschieden worden ist, ist Thl. II, S. 689 erörtert.

Arsenichte Säure. — Sie soll, nach Rumler, in geringer Menge in den Olivinen der Meteormassen enthalten sein.

Phosphorsäure. — Sie ist nur in kleinen Mengen in einigen Silicaten, namentlich in einigen Arten des Lepidoliths und im Sordawalit gefunden worden. Aber in sehr kleinen Mengen ist sie gewiss weit mehr verbreitet, als man bisher annahm; denn in vielen Silicaten, wenn man sie mit Salpetersäure behandelt, kann in dem salpetersauren Auszuge vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks die Gegenwart der Phosphorsäure nachgewiesen werden. Dasselbe ist auch der Fall bei vielen Gebirgsarten, die aus Silicaten bestehen, wie Granit, Thonschiefer u. s. w.

Schwefel und Schwefelsäure. — Schwefel findet sich als Schwefelmetall in einigen Silicaten, namentlich im Helvin als Schwefelmangan. Spuren von einem Schwefelmetall finden sich im Haüyn und Lasurstein, da diese Silicate einen, wenn auch nur schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickeln, sobald sie mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden. Hieran erkennt man am besten die Gegenwart eines Schwefelmetalls in einem Silicate; denn solche Schwefelmetalle, welche durch Chlorwasserstoffsäure sich nicht zersetzen, sind in Silicaten noch nicht aufgefunden worden. Durch das Löthrohr findet man die Gegenwart dieses Schwefelmetalls auf die S. 461 angeführte Art, doch immer besser vermittelst Soda und Silberblech, als vermittelst einer Perle aus Soda und Kieselsäure, oder aus Soda allein, wenn die Kieselsäure des Silicats hinreichend ist, um mit Soda eine Perle geben zu können. Denn wenn in dem Silicat bedeutende Mengen eines eigentlichen Metalls enthalten sind, so glückt es nicht immer, eine deutliche Reaction auf Schwefel hervor-

zubringen. Dies ist z. B. bei dem Helvin der Fall, bei welchem der grofse Gehalt an Mangan in dieser Hinsicht hinderlich ist. — Da auch schwefelsaure Salze vor dem Löthrohr ein ähnliches Verhalten gegen eine Perle von Soda und Kieselsäure und gegen Soda und Silberblech zeigen, wie die Schwefelmetalle, so überzeugt man sich unzweideutig von der Gegenwart eines Schwefelmetalls auf die S. 488 angeführte Weise vermittelst Behandlung mit Kalihydrat.

Schwefelsäure kommt in einigen Silicaten vor, die durch Säuren leicht zersetzt werden können, wie Nosean, Haüyn, Ittnerit und Lasurstein. Nosean und Haüyn, zum Theil auch der Lasurstein lösen sich vollständig in verdünnten Säuren auf. Sie enthalten die Schwefelsäure als schwefelsaure Salze, der Nosean als schwefelsaures Natron, der Haüyn und der Lasurstein als schwefelsaure Kalkerde. Durch blofses Wasser, besonders durch kochendes kann man diese schwefelsauren Salze aus den genannten Silicaten ausziehen; ob ganz vollständig, ist nicht untersucht worden. Man findet die Gegenwart der Schwefelsäure durch das Löthrohr auf die S. 487 angeführte Weise, um sich jedoch sicherer von der Gegenwart der Schwefelsäure zu überzeugen (da die Löthrohrreactionen auch von der Anwesenheit von Schwefelmetallen herrühren können), so behandelt man die durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Silicate mit Chlorbaryum, und fügt dasselbe zu der Auflösung, wenn sie sich nämlich vollständig in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen, oder wenn durch diese die Kieselsäure sich gallertartig abscheidet, zu der von derselben getrennten Flüssigkeit.

Enthalten die Silicate ein Schwefelmetall und ein schwefelsaures Salz zugleich, wie dies bei dem Haüyn, dem Lasurstein und besonders bei dem künstlich dargestellten Ultramarin der Fall ist, so überzeugt man sich zuerst durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff vermittelst Chlorwasserstoffsäure oder durch Kalihydrat auf die S. 488 beschriebene Weise von der Gegenwart des Schwefelmetalls, und dann nach der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum von der Gegenwart der Schwefelsäure. Der Lasurstein und besonders der Haüyn enthalten nur Spuren von einem Schwefelmetall; etwas bedeutender ist die Menge derselben im künstlichen Ultramarin.

Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze sind bis jetzt in solchen kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren nicht auf-

geschlossen werden können, und die in der Natur vorkommen, nicht gefunden worden. Wohl aber sind sie in einigen Schlacken, namentlich in Bleischlacken enthalten.

Fluor. — Es ist in bedeutender Menge im Topas, Chondrodit, und in einigen Glimmerarten, namentlich im Lepidolith enthalten: kleinere Mengen davon finden sich in sehr vielen Silicaten, namentlich in vielen Arten von Glimmer und Hornblende, im Apophyllit, im Karpholith, so wie in einigen Arten von Chabasit und Scapolith. In einigen von diesen Silicaten, welche zugleich gröfsere oder geringere Mengen von Wasser enthalten, kann man schon durch das Löthrohr auf die S. 543 angegebene Weise die Gegenwart des Fluors finden; schwieriger ist dies, wenn sie vollkommen wasserfrei sind. Lassen sie sich dann durch concentrirte Schwefelsäure zersetzen, so kann man sich nicht mit grofser Sicherheit auf die S. 540 angegebene Weise von der Gegenwart des Fluors überzeugen, da dann aus den Silicaten nur Fluorkiesel, nicht Fluorwasserstoff entwickelt wird. Eine äufserst geringe Aetzung auf Glas erhält man aber gewöhnlich doch, weil der Fluorkiesel sich durch die Feuchtigkeit etwas zersetzt, und dann beim gelinden Erhitzen zuerst Fluorkiesel und später etwas Fluorwasserstoff entweicht (S. 606). Die Aetzung ist jedenfalls dann aber so schwach, dass Unerfahrene sie oft gar nicht bemerken, und sie nur beim Anhauchen des Glases sichtbar wird. Man kann sowohl in diesen, als auch selbst in denjenigen Silicaten, welche sich durch Säuren gar nicht zerlegen lassen, das Fluor auf die Seite 544 angegebene Weise durchs Schmelzen mit Phosphorsalz oder mit zweifach-schwefelsaurem Kali auffinden.

Chlor. — Man hat das Chlor in mehreren kieselsauren Verbindungen, im Sodalith, im Pyrosmalith, im Eudialyt, und in äufserst geringen Mengen im Nosean, im Haüyn, im Lasurstein, im Ittnerit, im Cancrinit, auch in einer Art von Glimmer gefunden. Im Sodalith ist das Chlor als Chlornatrium enthalten; es kann aus demselben, nach den Versuchen meines Bruders, schon durch blofses Wasser, besonders durch kochendes ausgezogen werden; es ist aber nicht untersucht worden, ob es gänzlich dadurch dem Silicat entzogen werden kann. Im Pyrosmalith ist das Chlor wahrscheinlich als Eisenchlorid enthalten, welches wenigstens durch Sublimation aus ihm erhalten werden kann. Es ist nicht untersucht, ob man dasselbe auch durch Wasser aus ihm ausziehen kann. — Das Chlor findet man durchs

Löthrohr auf die S. 554 beschriebene Weise, doch muss dann die Menge desselben nicht zu unbedeutend sein. Beim Pyrosmalith kann man so eine gute Reaction auf Chlor erhalten, und sie dauert auch ziemlich lange, weniger gut bekommt man sie beim Sodalith, und sie dauert auch nicht lange. Da alle Silicate, welche Chlor enthalten, durch Säuren zerlegt werden können, so müssen sie, wenn man sich sicher von der Gegenwart des Chlors in ihnen überzeugen will, durch verdünnte Salpetersäure in der Kälte zersetzt werden. Die meisten von den chlorhaltigen Silicaten, namentlich der Sodalith, der Nosean, der Cancrinit, der Haüyn und der Lasurstein lösen sich vollkommen in der verdünnten Säure auf, und dann kann unmittelbar die Anwesenheit des Chlors durch salpetersaures Silberoxyd in der Auflösung erkannt werden. Der Pyrosmalith wird schwerer durch Salpetersäure zersetzt, und die Kieselsäure im pulverigen, nicht im gallertartigen Zustande abgeschieden. In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit findet man aber leicht durch salpetersaures Silberoxyd die Gegenwart des Chlors.

Borsäure. — Sie ist in mehreren Silicaten theils in gröfseren, theils in kleineren Mengen enthalten. Sie macht einen Hauptbestandtheil des Datholits und des Botryolits aus; in kleineren Mengen hat man sie im Turmalin und im Axinit gefunden. Turner hat vermittelst des Löthrohrs auf die oben S. 619 angeführte Art die Gegenwart der Borsäure noch aufserdem im Topas von Brasilien, so wie in einem Granat von Norwegen (Colophonit) gefunden, und C. G. Gmelin entdeckte sie auf dieselbe Weise in einigen Arten von Glimmer, Lepidolith und Pinit. Es soll indessen, nach Kersten, die Auffindung der Borsäure durch das Löthrohr nicht ganz zuverlässig sein, da auch andere nicht borsäurehaltigen Mineralien eine ähnliche Reaction vor dem Löthrohr zeigen, wie z. B. einige Arten von Flufsspath.

Kohle und Kohlensäure. — Die einzige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindung, welche Kohle in bedeutender Menge enthält, ist der Pyrorthit. In diesem kann man die Gegenwart der Kohle schon daran erkennen, dass er, wenn er gelinde durch das Löthrohr erhitzt und dann an einer Stelle geglüht wird, Feuer fängt, und von selbst zu glimmen fortfährt, ohne jedoch Flamme oder Rauch zu geben, worauf das Mineral weifs oder weifsgrau wird. Auch wenn der Pyrorthit mit salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird, so geschieht eine

Verpuffung wie durch kohlehaltige Substanzen. Es enthält ferner der Thonschiefer und namentlich der Alaunschiefer, so wie der bituminöse Mergelschiefer Kohle, letzterer oft recht bedeutende Mengen. Diese Kohle ist aber nicht eine so reine Kohle wie die im Pyrorthit, sondern ein Bitumen.

Sehr kleine Mengen von Kohle, oder vielmehr organischer kohlehaltiger Substanzen finden sich in sehr vielen kieselsauren Verbindungen, und sind Ursache, dass sie sich schwarz färben, wenn sie in einem bedeckten Tiegel geglüht werden; die schwarze Farbe verschwindet beim Glühen an der Luft, indem die Kohle verbrennt. In einem Kölbchen über der Spirituslampe erhitzt, riechen sie brennzlich, oft nach Petroleum. Es ist dies besonders bei kieselsauren Verbindungen der Fall, die viel Magnesia und zugleich Wasser enthalten, wie Speckstein, Meerschaum, Picrosmin, Pyrallolith, Serpentin, Agalmatolith, Pimelith, Chondrodit und Kupholit.

Man kennt bis jetzt nur eine chemische Verbindung eines kohlensauren Salzes mit einem Silicat; es ist dies der Cancrinit. (Der Davyn ist vielleicht mit dem Cancrinit identisch). Er wird von allen verdünnten Säuren unter starkem Brausen zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst; in ziemlich concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst er sich erst klar auf, gelatinirt aber plötzlich, wenn man die Auflösung nur einen Augenblick kocht. — In mehreren anderen kieselsauren Verbindungen ist zwar Kohlensäure enthalten; jedoch in den meisten Fällen in Folge einer mechanischen Einmengung von kohlensaurer Kalkerde, oder von anderen kohlensauren Verbindungen; sie brausen daher, wenn sie in gepulvertem Zustande mit Chlorwasserstoffsäure übergossen werden. Es ist dies, nach Bischof, in den meisten Fällen in Folge einer langsamen Zersetzung, der alle Silicate, welche Kalkerde enthalten, unterworfen sind.

Ueber die Untersuchung der Ackererden.

Für den Landwirth haben zwar meistens solche Untersuchungen von Ackererden einen gröſseren Werth, bei denen die Gemengtheile mechanisch von einander geschieden werden können. Es kommen aber auch zuweilen Fälle vor, wo es von Wichtigkeit ist, gewisse oder auch alle Bestandtheile auf chemischem Wege qualitativ und auch wohl quantitativ zu bestimmen.

Die Ackererden bestehen aufser ihren organischen Bestandtheilen und ammoniakalischen Salzen aus einem gröberen oder feineren Gemenge von Quarzsand, aus kohlensauren Erdarten, unter denen kohlensaure Kalkerde die bei weitem verbreitetste ist, aus mehr oder weniger fein zertheilten Silicaten, unter denen die Thonarten und feldspathartige Silicate (in einem mehr oder weniger verwitterten Zustande) die wichtigsten sind, aus Eisenoxydhydrat (bisweilen etwas Schwefelkies enthaltend), und aus einigen schwefelsauren, phosphorsauren und anderen Salzen, die oft auch nur durch den Dünger dem Boden zugeführt worden sind. Unter den schwefelsauren Salzen ist die schwefelsaure Kalkerde das bei weitem bedeutendste Salz.

Will man eine qualitative Untersuchung der Ackererde anstellen, so ist es am zweckmäfsigsten, die Erde wie andere zu untersuchende Substanzen erst mit Wasser, dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und endlich den durch diese Auflösungsmittel erschöpften Rückstand zu untersuchen.

Da die Zahl der Bestandtheile in einer Ackererde nicht bedeutend ist, so ist die qualitative Untersuchung nicht mit grofsen Schwierigkeiten verbunden.

Untersuchung der in Wasser auflöslichen Bestandtheile. — Man nimmt eine gewisse, nicht zu grofse Menge der zu untersuchenden Ackererde, etwa ein oder einige Loth im lufttrockenen Zustande, übergiefst sie mit Wasser, und erhitzt sie oder kocht sie längere Zeit damit. Man bringt das Ganze auf ein Filtrum und wäscht mit heifsem Wasser aus. Enthält die Ackererde viel schwefelsaure Kalkerde, so ist das vollständige Auswaschen sehr langwierig. Es ist in diesem Fall anzurathen, dasselbe nicht zu lange fortzusetzen.

Ist die Menge des Waschwassers einigermafsen bedeutend, so concentrirt man dasselbe mit dem wässerigen Auszuge bis zu einem geringeren Volumen.

In diesem Auszuge können, aufser den organischen Bestandtheilen, enthalten sein als Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und Chlor, als Basen: Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde, Thonerde, so wie die Oxyde des Eisens und des Mangans (diese, so wie Thonerde gewiss nur in sehr geringer Menge).

Man prüft die Flüssigkeit mit geröthetem Lackmuspapier und Curcumapapier. Zeigt sich dadurch eine alkalische Reaction, so kann Kohlensäure (an Alkalien gebunden) vorhanden

sein. Uebersättigt man dann einen Theil des sehr concentrirten Auszugs, den man etwas erwärmen kann, mit Chlorwasserstoffsäure, so bemerkt man einige sich entwickelnde kleine Blasen von Kohlensäure.

Zu diesem sauer gemachten Auszuge setzt man Chlorbaryum, wodurch die Gegenwart der Schwefelsäure entdeckt wird.

Einen anderen Theil des Auszugs prüft man, nachdem er vermittelst Salpetersäure übersättigt worden ist, auf die Gegenwart des Chlors.

Vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks sucht man in einem ferneren Theil des sehr concentrirten Auszugs, nachdem er durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, sich von der Gegenwart der Phosphorsäure zu überzeugen. Die Auffindung dieser Säure ist besonders wichtig, da man die gröfsere Fruchtbarkeit der Ackererde zum Theil von einem Gehalte an Phosphorsäure herleiten kann.

In einem neuen Theil des concentrirten Auszugs sucht man vermittelst concentrirter Schwefelsäure und Eisenoxydulauflösung die Gegenwart der Salpetersäure aufzufinden.

Eine andere bedeutende Menge des Auszugs, die nicht durch Abdampfen concentrirt worden ist, wird durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und bei gelinder Hitze, zuletzt im Wasserbade concentrirt, um in demselben vermittelst Kalihydrat die Gegenwart des Ammoniaks zu finden.

Die letzte Menge des concentrirten Auszugs dampft man, nachdem sie vermittelst Chlorwasserstoffsäure übersättigt worden ist, zur Trockniss ab. Man erhöht die Hitze beim Zutritt der Luft bis zum schwachen Glühen, um die etwa vorhandene organische Materie zu zerstören. Darauf befeuchtet man das Ganze mit Chlorwasserstoffsäure, und lässt dasselbe damit längere Zeit in Berührung, länger als dies bei der Zerlegung der Silicate nöthig ist, da man hier zur Abscheidung der Kieselsäure die zur Trockniss abgedampfte Masse nicht zur Zerstörung organischer Substanzen zu glühen braucht. Nach Hinzufügung von Wasser bleibt Kieselsäure ungelöst, die durch das Löthrohr zu prüfen ist. Die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit behandelt man ähnlich, wie die saure Flüssigkeit, welche man bei der Untersuchung der Silicate nach Abscheidung der Kieselsäure erhalten hat (S. 897). Man übersättigt sie darauf mit Ammoniak, wodurch Thonerde und Eisenoxyd gefällt werden, (nebst kleinen Mengen von Magnesia und etwa vorhandenem

Manganoxydul). Den Niederschlag behandelt man noch feucht mit einer Lösung von Kalihydrat, um etwa vorhandene Thonerde aufzulösen, welche man dann aus der Auflösung durch Chlorammonium fällen kann.

Die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit versetzt man mit Oxalsäure, so aber, dass sie noch ammoniakalisch bleibt. Es fällt dadurch die Kalkerde als oxalsaure Verbindung.

Von der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, prüft man einen Theil vermittelst einer Auflösung von phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

Hat man sich von der Gegenwart der Magnesia überzeugt, so dampft man den anderen Theil der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und glüht den trockenen Rückstand. Nach dem Glühen kann man, da gewöhnlich in dem wässerigen Auszuge Schwefelsäure vorhanden ist, diesen mit Schwefelsäure behandeln, und darauf so verfahren, wie es S. 837 umständlich gezeigt ist, um die Alkalien zu finden.

Wenn keine Schwefelsäure, und keine Magnesia vorhanden sind, so wird dadurch die Auffindung der Alkalien wesentlich erleichtert, wie dies S. 835 erörtert ist.

Mangan wird jedenfalls in so geringer Menge vorhanden sein, dass es wahrscheinlich vollständig durch das Ammoniak gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyd und der Thonerde gefällt worden ist. Man kann sich von der Gegenwart einer so kleinen Spur von Mangan nicht anders überzeugen, als wenn man das von der Thonerde durch Kalilösung getrennte Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure löst, die Auflösung vorsichtig durch Ammoniak neutralisirt und darauf durch bernsteinsaures Ammoniak das Eisenoxyd fällt. Man verfährt alsdann ganz so, wie bei der quantitativen Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul (Theil II, S. 106). Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, die ammoniakalischen Salze vom Abgedampften durch möglichst gelindes Glühen verjagt und der geringe Rückstand dann mit Soda auf Platinblech geschmolzen, wodurch man selbst bei Anwesenheit der kleinsten Spuren von Mangan eine Reaction darauf erhält (S. 82).

Untersuchung der in Chlorwasserstoffsäure auflöslichen Bestandtheile. — Den in Wasser unlöslichen Rückstand nimmt man vom Filtrum, versetzt denselben mit so viel Wasser, dass er dadurch breiartig wird, und fügt dann

Chlorwasserstoffsäure, und zwar in kleinen Mengen nach und nach hinzu, damit, im Fall viele kohlensaure Salze zugegen sind, kein Uebersteigen der Masse entstehe. Das Ganze erhitzt man längere Zeit, und kocht es zuletzt unter Erneuerung des verdampften Wassers, worauf man filtrirt. Man wäscht so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer ist.

In dem sauren Auszuge können ähnliche Bestandtheile, wie in dem wässerigen enthalten sein, nur ist die Menge der Erden und des Eisenoxyds, auch die der Phosphorsäure bedeutender. Salpetersäure ist in ihm nicht vorhanden, eben so wenig ist auf Chlor zu untersuchen. Die Gegenwart der Kohlensäure hat man schon bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure wahrgenommen. Geringe Mengen von Alkalien können allerdings in dem sauren Auszuge enthalten sein, indem phosphorsaure Erden mit phosphorsauren Alkalien im Wasser unlösliche, in Chlorwasserstoffsäure aber lösliche Doppelsalze bilden können.

Theile des sauren Auszugs prüft man auf Schwefelsäure, und auf Phosphorsäure wie beim wässerigen Auszuge.

Ein bedeutender Theil des sauren Auszugs wird bis zur Trockniss abgedampft (zuletzt im Wasserbade). Die trockene Masse befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure und nach dem Zusetzen von Wasser scheidet man die ungelöst gebliebene Kieselsäure ab. — Die filtrirte saure Flüssigkeit wird darauf, um das Eisenoxyd, die Thonerde, die Kalkerde, die Magnesia und die Alkalien zu finden, eben so behandelt, wie der wässerige Auszug S. 912. — Ist die Menge der Phosphorsäure im chlorwasserstoffsauren Auszuge etwas bedeutend, so wird aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aufser dem Eisenoxyd und der Thonerde gefällt. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden durch Oxalsäure, und darauf durch phosphorsaures Natron die Quantitäten von Kalkerde und von Magnesia niedergeschlagen, die nicht an Phosphorsäure, sondern an Kohlensäure gebunden waren.

Untersuchung der in Wasser und in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Bestandtheile. — Diese bestehen aus Quarzsand, dem durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetztem Thone und den Ueberresten anderer Silicate. Um die Bestandtheile derselben qualitativ zu bestimmen, ist es am zweckmäfsigsten, diesen Rückstand mit kohlensaurem Alkali durchs Glühen zu zersetzen, und das Ganze

so zu behandeln, wie die durch Säuren nicht zersetzbaren Silicate (S. 894).

Ueber die Untersuchung der Mineralwasser.

Die in den Mineralwassern, den Salzsoolen, dem Meerwasser und den Brunnenwassern gefundenen Salze enthalten besonders folgende Basen und Säuren: Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul als Basen, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure als Säuren, und Schwefel so wie Chlor an ein Metall der genannten Basen gebunden.

In manchen Mineralwassern hat man noch folgende Bestandtheile gefunden: Lithion, Ammoniak, Strontianerde, Thonerde, Manganoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd als Basen, Salpetersäure, schweflichte Säure, unterschweflichte Säure, Phosphorsäure, Borsäure als Säuren, so wie Fluor, Brom und Jod an Metalle gebunden. Mehrere dieser seltenen Bestandtheile sind nur in äufserst kleinen Mengen in den Mineralwassern enthalten.

Die Mineralwasser bilden oft, da wo das Wasser ihrer Quellen mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, Absätze, welche dadurch abgeschieden worden sind, dass entweder gewisse Bestandtheile sich höher oxydirten, oder andere, die in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst waren, durch die Verflüchtigung der letzteren unlöslich wurden.

Zu den durch Oxydation entstandenen Absätzen gehören die sogenannten Eisenocher, die vorzugsweise aus Eisenoxydhydrat oder sehr basischen Eisenoxydsalzen bestehen, in denen man aber sehr kleine Mengen von Arsenik, auch selbst Antimon, Zinn, Kupfer und Blei gefunden hat, welche sämmtlich in dem Mineralwasser aufgelöst enthalten gewesen sein mussten.

Durch Verflüchtigung der Kohlensäure entstehen namentlich die Absätze von kohlensaurer Kalkerde, welche sich aus den an freier Kohlensäure reichen Mineralwassern in dem Maafse absetzen, als diese sich verflüchtigt. Besonders wenn das Wasser eine hohe Temperatur hat, setzen sie sich in beträchtlicher Menge ab, wie z. B. aus dem Carlsbader Wasser. Sie enthalten aufser der kohlensauren Kalkerde noch Eisenoxyd, sehr kleine Mengen von Fluor, Phosphorsäure, Thonerde, Strontianerde, Eisenoxyd und Manganoxydul, so wie auch nicht ganz unbedeutende Mengen von Arsenik, dessen Gegenwart

im Carlsbader Wasser auf keine andere Art zu erweisen ist, als durch die Untersuchung dieser abgesetzten Massen.

Bei der qualitativen Untersuchung der Mineralwasser ist es im Allgemeinen zweckmäfsig, durch Reagentien zuerst die Gegenwart von den Stoffen nachzuweisen, welche darin in gröfserer Menge sich finden, und dann erst die kleinen Mengen der seltener vorkommenden Bestandtheile zu bestimmen.

Beabsichtigt man nach der qualitativen Untersuchung des Mineralwassers eine quantitative Analyse anzustellen, so können durch letztere mehrere der in sehr kleinen Mengen vorkommenden Substanzen bestimmt werden, deren Auffindung bei der qualitativen Untersuchung dieselbe unnützer Weise sehr erschweren würde.

Die Auffindung der Hauptbestandtheile eines Mineralwassers ist aber mit keinen Schwierigkeiten verbunden, und kann in sehr kurzer Zeit ausgeführt werden.

Man nimmt zur Prüfung jedes Bestandtheils fast immer eine neue Menge des Wassers, wenn man, wie dies am häufigsten der Fall ist, grofse Mengen desselben anwenden kann, und findet dieselben auf folgende Weise:

Auffindung der Säuren.

Man setzt zu dem Wasser frisch bereitete blaue Lackmustinctur in kleiner Menge (in einigen Tropfen). Verändert sich die blaue Farbe ins Röthliche, so zeigt dies gewöhnlich die Gegenwart freier Kohlensäure im Mineralwasser an. Man überzeugt sich davon noch bestimmter, wenn man dieselbe blaue Lackmustinctur in gleicher Menge zu einem Theil des Mineralwassers setzt, nachdem man es vorher längere Zeit gekocht hat. Rührte die bei der anderen Probe entstandene Röthe von freier Kohlensäure her, so wird dieselbe bei dem gekochten Wasser nicht erfolgen. Auch wird dann oft schwach geröthetes Lackmuspapier vom gekochten Wasser gebläut.

Man findet die freie Kohlensäure in dem Wasser auch noch auf die Weise, dass man zu einem Theil des Mineralwassers Kalkwasser in geringer Menge hinzusetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, welcher durch eine gröfsere Menge von hinzugesetztem Mineralwasser wieder verschwindet, so ist dies ein Beweis von freier Kohlensäure, oder von zweifach-kohlensaurem Alkali. Die meisten Mineralwasser enthalten die Kohlensäure mit Alkalien und Erden zu zweifach-kohlensauren Salzen verbunden,

aber aufserdem häufig freie Kohlensäure. Die letztere entdeckt man auf die angegebene Weise durch Lackmustinctur. Sind blofs zweifach-kohlensaure Salze ohne freie Kohlensäure vorhanden, so erfolgt eine Röthung der Lackmustinctur nicht.

Fehlen im Wasser die zweifach-kohlensauren Alkalien, und enthält dasselbe nur zweifach-kohlensaure Erden (Kalkerde und Talkerde), aber keine freie Kohlensäure, so verschwindet der durch Kalkwasser in dem Mineralwasser entstandene Niederschlag durch einen bedeutenden Zusatz des Wassers nicht.

Ein Mineralwasser, welches viele freie Kohlensäure enthält, braust, wenn es geschüttelt oder auch nur sehr wenig erwärmt wird.

Zu einem anderen Theil des Wassers setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum und etwas freie Chlorwasserstoffsäure, um die Flüssigkeit sauer zu machen. Bei Gegenwart eines schwefelsauren Salzes im Mineralwasser entsteht dadurch eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Zu einem Theil des Wassers wird eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, zu welcher man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat. Durch einen weifsen Niederschlag, oder durch eine weifse Trübung, wird dann in dem Wasser die Gegenwart einer Chlorverbindung angezeigt.

Enthält das Mineralwasser eine auflösliche Schwefelverbindung (ein alkalisches Schwefelmetall), oder Schwefelwasserstoff, so entsteht durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine braune, oder auch schwarze Fällung oder Färbung. Auch durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd wird ein schwärzlicher Niederschlag oder eine braune Färbung hervorgebracht. Um bei Gegenwart der Schwefelverbindung eine Chlorverbindung nicht zu übersehen, setzt man zu einem Theil des Wassers, nachdem man es durch verdünnte Schwefelsäure etwas übersäuert hat, eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Nach einiger Zeit filtrirt man die milchichte Flüssigkeit, und setzt zu der filtrirten klaren Flüssigkeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; eine Fällung von Chlorsilber beweiset dann die Gegenwart der Chlorverbindung.

Bei Gegenwart von organischen Stoffen in dem zu untersuchenden Wasser wird oft durch salpetersaures Silberoxyd eine röthliche Färbung hervorgebracht. Auch im Meerwasser erhält

man durch dieses Reagens eine weinrothe Farbe. — Es ist hierbei zu bemerken, dass in manchem Mineralwasser, wenn dasselbe lange in verstopften Krügen oder Flaschen aufbewahrt worden ist, sich ein Geruch von Schwefelwasserstoff erzeugt, wenn auch dasselbe im frischen Zustande ganz frei davon ist. Es rührt dies davon her, dass die schwefelsauren Salze durch organische Stoffe (auch schon durch die Einwirkung des Korkes) sich in Schwefelmetalle verwandeln, aus denen die freie Kohlensäure etwas Schwefelwasserstoff entbinden kann.

Um die Gegenwart der in höchst geringer Menge in dem zu untersuchenden Wasser enthaltenen Bestandtheile aufzufinden, muss man einen mehr oder minder beträchtlichen Theil desselben beinahe bis zur Trockniss abdampfen. Bei vielen Mineralwassern sondert sich dadurch ein unlöslicher Niederschlag ab, der vorzugsweise aus kohlensauren Erden und Eisenoxyd besteht, die in der Kohlensäure des Wassers aufgelöst waren, und durchs Verdampfen desselben sich als im Wasser unlöslich abschieden. Man sucht die seltenen Bestandtheile sowohl in diesem unlöslichen Rückstand, als auch in der concentrirten Lösung.

Um in dem Mineralwasser kleine Mengen von Brom und Jod zu finden, behandelt man den beinahe bis zur Trockniss (im Wasserbade) abgedampften Rückstand einer bedeutenden Menge des Wassers mit Alkohol, und trennt die spirituöse Lösung vom Ungelösten, das noch einmal auf dieselbe Weise mit Alkohol behandelt werden kann. Von den weingeistigen Auflösungen dampft man bei gelinder Hitze den Weingeist ab, und setzt während des Verdampfens etwas Wasser hinzu, so dass die aufgelösten Salze nach Verdampfung des Weingeistes in Wasser aufgelöst sind. Von dieser Auflösung behandelt man einen Theil in einer zu verschliefsenden Flasche mit Aether und Chlorwasser auf die Weise wie es S. 570 beschrieben ist. Wird der Aether gelblich oder braun gefärbt, so kann Brom oder Jod, oder beide zugleich in dem Mineralwasser enthalten sein. Einen anderen Theil der wässerigen Auflösung prüft man deshalb auf Jod vermittelst einer Palladiumauflösung (S. 579) oder vermittelst Chlorwasser und Stärkemehl.

Sehr selten enthalten Mineralwasser so viel von Brom- und Jodverbindungen, dass sie unmittelbar darauf untersucht werden können. Nur in den Mutterlaugen von der Kochsalzbereitung, so wie in einigen salinischen Wassern von hohem specifischen

Gewichte, kann das Brom unmittelbar auf die S. 570 beschriebene Art gefunden werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass in keinem Mineralwasser, welches reich an Chlornatrium ist, kleine Spuren von Brom gänzlich fehlen werden.

Phosphorsäure ist, wenn sie in Mineralwassern vorkommt, nur in sehr kleinen Mengen darin enthalten. Man findet sie fast nur in dem unlöslichen Absatz, den Mineralwasser und auch Brunnenwasser (wenigstens das von Berlin) beim Abdampfen geben. Diesen löst man in Salpetersäure auf und prüft die Auflösung durch molybdänsaures Ammoniak auf Phosphorsäure.

Dieser Absatz ist auch vermittelst Schwefelsäure auf Fluor zu untersuchen (S. 540). Dies fehlt selten in diesen Absätzen, und ist auch in denen, die Brunnenwasser (wenigstens das von Berlin) durchs Kochen bildet, enthalten.

Borsäure ist noch in keinem anderen Wasser gefunden worden, als in dem einiger Seen des westlichen Toscana und in der Salzsoole zu Stafsfurth. Man würde ihre Gegenwart wohl am besten dadurch erkennen, dass man das Wasser nach einem Zusatz von kohlensaurem Alkali concentrirt, und einen Theil des sehr concentrirten Wassers mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und sodann Curcumapapier hineintaucht, das nach dem Trocknen braun gefärbt erscheint. Diese Probe ist empfindlicher als die, den mit kohlensaurem Alkali abgedampften Rückstand mit Schwefelsäure und Alkohol zu übergiefsen, um durch die grüne Farbe des angezündeten Alkohols sich von der Gegenwart der Borsäure zu überzeugen, zumal da mehrere Chlormetalle auch ohne Gegenwart von Borsäure unter diesen Verhältnissen eine grünliche Flamme erzeugen können (S. 614).

Salpetersäure ist, wenn sie überhaupt vorhanden ist, in so kleiner Menge in einem Wasser, dass man nicht unzweideutig die Gegenwart derselben durch die bekannte Probe vermittelst Schwefelsäure und Eisenoxydullösung finden kann (S. 658). Man muss das Wasser concentriren, und von einem etwa entstandenen Absatz abfiltriren, und dann sich durch diese Probe von der Anwesenheit der Salpetersäure überzeugen zu können. Sie findet sich besonders im Brunnenwasser grofser Städte, und namentlich in dem von Berlin.

Schweflichte Säure findet sich nur in dem Wasser einiger Quellen vulkanischen Ursprunges. In ihrer Auflösung verwandelt sie sich leicht in Schwefelsäure. Man entdeckt sie am leichtesten und unzweideutigsten durch Zink (S. 476).

In manchen schwefelhaltigen Mineralwassern können sich unterschweflichtsaure Salze finden, welche durch Oxydation von Schwefelmetallen entstanden sind. Man entdeckt die Gegenwart derselben am besten wohl durch salpetersaures Silberoxyd (S. 465).

Kieselsäure ist in sehr vielen Mineralwassern, besonders den sogenannten alkalischen enthalten. Sie findet sich in dem Absatze, der in ihnen durchs Verdampfen entsteht. Wird derselbe in einer Säure aufgelöst, das Ganze im Wasserbade abgedampft, und die abgedampfte Masse mit einer Säure befeuchtet, so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück, wenn die Masse mit Wasser übergossen wird. — Ein Theil der Kieselsäure ist in den Mineralwassern als Infusionsthiere mit Kieselpanzern enthalten.

Auffindung der Basen.

Man setzt zu dem Mineralwasser eine Auflösung von oxalsaurem Kali oder Ammoniak, wodurch bei Anwesenheit von Kalkerde ein Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde erzeugt wird. Es ist anzurathen, vorher etwas reines Chlorammonium zu dem Wasser hinzuzufügen, ehe man durch oxalsaures Alkali die Gegenwart von Kalkerde aufsucht. Sind nur sehr kleine Mengen von Kalkerde in dem Wasser, so bildet sich die Fällung der oxalsauren Kalkerde erst nach einiger Zeit.

Zu der von der gefällten oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit fügt man darauf eine Auflösung von phosphorsaurem Natron und etwas freies Ammoniak. Bei Gegenwart von Talkerde bildet sich dann ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Es ist wichtig, im Mineralwasser die Gegenwart auch der kleinsten Spur von Eisen zu erweisen, da von ihr oft die medicinischen Wirkungen des Wassers abgeleitet werden. Einen gröfseren Eisengehalt findet man schon, wenn man zu dem Wasser Schwefelammonium hinzufügt, wodurch schwarzes Schwefeleisen gefällt wird. Man behandelt am besten das Mineralwasser mit jenem Reagens in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, und in welcher das Schwefeleisen sich gut absetzt. Dann giefst man die Flüssigkeit ab, und filtrirt das Schwefeleisen, um es, wenn die Menge desselben sehr gering ist, vor dem Löthrohr untersuchen zu können, weil es in manchen Fällen möglich ist, dass noch andere Stoffe darin enthalten sind,

und zwar, wiewohl sehr selten, Schwefelzink, Schwefelmangan, Schwefelkupfer und Thonerde.

Bei kleinen Mengen von Eisen erhält man durch Schwefelammonium oft nur eine grüne Färbung, und es setzt sich auch nach langer Zeit, selbst in einer verkorkten Flasche keine schwarze Fällung ab. So geringe Spuren von Eisen entdeckt man daher besser durch Kaliumeisencyanid. Man macht das frisch geschöpfte Wasser zuvor etwas sauer und fügt dann eine geringe Menge von diesem Reagens hinzu. Es entsteht dann eine blaue Färbung von Berlinerblau (S. 118). In einem frisch geschöpften Wasser ist das Eisen fast immer als Eisenoxydul, und zwar in den meisten Fällen als kohlensaures Eisenoxydul enthalten, und kann deshalb durch Kaliumeisencyanid entdeckt werden. Wird das Wasser gekocht oder abgedampft, so oxydirt sich das Oxydul zu Eisenoxyd und ist dann meistentheils in dem unlöslichen Absatz enthalten. Das von demselben abfiltrirte Wasser giebt gewöhnlich weder durch Kaliumeisencyanür noch durch Kaliumeisencyanid Berlinerblau. Erhält man aber doch durch Kaliumeisencyanür eine blaue Färbung, so war das Eisenoxydul an eine andere Säure als an Kohlensäure gebunden, und ist zwar durchs Abdampfen oxydirt, aber nicht vollständig abgeschieden worden, was aber gewiss nur selten der Fall sein wird, da aus neutralen verdünnten Auflösungen der gröfste Theil des Eisenoxyds, und wenn dasselbe auch an starke Säuren gebunden ist, durchs Kochen als ein basisches Salz gefällt wird.

Eine höchst geringe Spur von Eisenoxydul lässt sich sehr gut in dem frisch geschöpften Mineralwasser durch einige Tropfen von Galläpfelaufguss erkennen. Es entsteht dadurch eine violette Färbung, doch nur, wenn das Wasser ein sogenanntes alkalisches ist und Bicarbonate von Alkalien oder von Kalkerde enthält. Ist dies nicht der Fall, so muss man, um die Reaction bei einer höchst geringen Menge von Eisenoxydul zu erhalten, etwas von einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali hinzufügen. Auch die einfach-kohlensauren Alkalien oder Alkalihydratlösung bringen denselben Erfolg hervor, nur ist nicht zu übersehen, dass letztere allein schon, ohne Anwesenheit von Eisenoxydul, eine röthliche oder grünliche Färbung durch Galläpfelaufguss hervorbringen kann. — Erhält man in einem Mineralwasser, das nicht zu den alkalischen gehört, auch ohne Zusetzen einer Auflösung von zweifach-kohlensaurem Alkali eine

schwarz violette Färbung, so ist die Menge des in demselben enthaltenen Eisenoxyduls oder Eisenoxyds nicht unbedeutend.

Durchs Kochen und Abdampfen bildet sich in eisenhaltigen Mineralwassern ein ocherartiger Absatz, der das Eisen als Eisenoxyd enthält. Ein ähnlicher Absatz hat sich gewöhnlich in dem Wasser der Mineralquellen von selbst gebildet, wenn dasselbe mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen ist. In diesen Absätzen ist aufserdem noch Kieselsäure enthalten, und oft auch Kalkerde und seltenere Bestandtheile, deren oben, S. 915, schon Erwähnung gethan worden ist. Selbst sehr kleine Mengen von Arsenik und anderen Metallen sind in ihnen gefunden worden. Wie sie am besten zu untersuchen sind, ist S. 373 (ausführlicher Thl. II, S. 407) erörtert.

Ist das eisenhaltige Wasser ein sogenanntes alkalisches Mineralwasser, so wird beim Abdampfen neben Eisenoxyd oft Kalkerde, Magnesia, ferner auch Strontianerde und Thonerde, gröfstentheils an Kohlensäure oder auch an kleine Mengen von Phosphorsäure (und an Fluor) gebunden, abgeschieden, welche Verbindungen in der Kohlensäure des Wassers aufgelöst waren. Sehr kleine Mengen von Strontianerde sind schwer in diesem Absatz zu entdecken, und von der Kalkerde nicht anders zu trennen, als wie dies auch bei quantitativen Untersuchungen geschehen muss und Thl. II, S. 27 beschrieben ist.

Setzt man zu einem Theil des Mineralwassers, welches aufser Eisenoxydul, Kalkerde und die genannten Basen enthält, Ammoniak, so werden fast dieselben Bestandtheile wie durchs Kochen niedergeschlagen. Es wird namentlich durch Ammoniak aus jedem Brunnenwasser, welches kohlensaure Kalkerde in Kohlensäure aufgelöst enthält, dieselbe gefällt.

Einen besondern Theil des Mineralwassers benutzt man zur Prüfung auf feuerbeständige Alkalien. Bei Abwesenheit von Talkerde hat diese Prüfung keine Schwierigkeiten. Man wendet dazu am besten das Wasser an, welches durch Abdampfen concentrirt und von dem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist. Durch eine Auflösung von kohlensaurem oder oxalsaurem Ammoniak fällt man die Kalkerde, erhitzt vor dem Filtriren, dampft die von der gefällten kohlensauren oder oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und glüht die trockene Masse. Man erhält als Rückstand die Alkalien entweder an Schwefelsäure und Kohlensäure gebunden, oder als alkalische Chlormetalle, oder als Gemenge von diesen Salzen.

Das gewöhnliche in den Mineralwassern enthaltene Alkali ist Natron, doch sind oft kleine Quantitäten von Kali, und selbst von Lithion in dem Wasser enthalten. Die Gegenwart des Kali's im Natron entdeckt man auf die S. 835, die des Lithions auf die S. 873 angeführte Weise.

Bei Gegenwart von Talkerde fällt man dieselbe durch Barytwasser, scheidet in der filtrirten Flüssigkeit die überschüssige Baryterde durch kohlensaures Ammoniak oder durch Schwefelsäure ab, und verfährt überhaupt so, wie es Seite 837 auseinander gesetzt worden ist.

Man kann zur Auffindung des Ammoniaks, das sich bisweilen in den Mineralwassern findet, eine neue Menge des Wassers anwenden. Man dampft diese sorgfältig bei sehr gelinder Hitze beinahe bis zur Trockniss ab, und vermischt die abgedampfte Masse mit Kalihydrat, um durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, oder durch den Geruch die Gegenwart des Ammoniaks zu finden.

Ist indessen die Menge des Ammoniaks in dem Mineralwasser sehr gering, und hält man es für nöthig, bei der qualitativen Untersuchung sich von der Gegenwart desselben zu überzeugen, so verfährt man sicherer auf folgende Weise: Man setzt zu einer ziemlich beträchtlichen Menge des Wassers, die man vorher durch Abdampfen concentrirt haben kann, einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron, giefst, sobald das schwache Brausen nachgelassen hat, das von entweichendem Kohlensäuregas herrührt, wenn das Wasser Salze von Eisenoxydul, Thonerde, Talkerde u. s. w. enthielt, das Ganze in eine Retorte, und destillirt davon in eine Vorlage über, die etwas Chlorwasserstoffsäure enthält. Wenn die Hälfte der Flüssigkeit oder etwas mehr übergegangen ist, kann die Vorlage gewechselt werden. Die überdestillirte Flüssigkeit dampft man bei ganz gelinder Wärme im Wasserbade ab, und erhält so, nachdem die überschüssige Chlorwasserstoffsäure entwichen ist, Chlorammonium, das sich ohne Rückstand sublimiren lässt und auf die gewöhnliche Weise geprüft werden kann.

Die Mineralwasser enthalten, aufser Kohlensäure, Schwefelwasserstoff (und schweflichter Säure), oft noch andere gasförmige Stoffe aufgelöst; diese sind vorzüglich Sauerstoffgas und Stickstoffgas, doch enthalten die Mineralwasser in den meisten Fällen eine geringere Menge davon, als die gewöhnlichen Brunnenwasser. Sowohl das Sauerstoffgas als das

Stickstoffgas kann durch anhaltendes Kochen aus den Mineralwassern entfernt, aufgefangen und untersucht werden.

Aufser den genannten Bestandtheilen enthalten die Mineralwasser sehr häufig noch organische Stoffe aufgelöst, welche Ursache sind, dass das Wasser sich beim Abdampfen zuletzt gelblich färbt, und die abgedampfte Masse beim Erhitzen schwärzlich oder schwarz wird. Die organischen Stoffe sind in vielen Fällen, nach Berzelius, Quellsäure und Quellsatzsäure, welche theils mit Alkalien verbunden als Salze in dem Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt sich in dem Absatze finden.

Anleitung zur Untersuchung von Gasarten.

Die qualitative Untersuchung eines Gasgemenges bewirkt man auf die Weise, dass man durch verschiedene Reagentien, die sich mit einzelnen Gasarten zu flüssigen oder festen Körpern verbinden, diese Gase von den anderen trennt, welche auf diese Reagentien nicht wirken. Da nun oft eine ganz gleiche Methode bei der quantitativen Analyse eines Gemenges angewandt werden muss, von welcher im zweiten Theil dieses Werkes umständlich geredet wird, so wird das Verfahren, welches man bei der qualitativen Untersuchung der Gase anwenden kann, hier weniger ausführlich beschrieben werden, als dies bei anderen Substanzen geschehen ist.

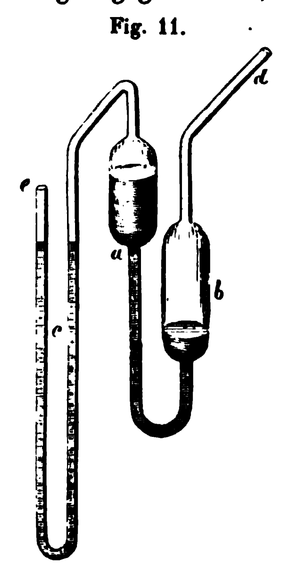
Die Versuche, welche man bei der qualitativen Untersuchung der Gasgemenge anzustellen hat, geschehen am besten in Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind, und dieselbe Weite, aber ungefähr die doppelte Länge der Reagensgläser haben, deren man sich bei qualitativen Untersuchungen auf nassem Wege bedient, und die in verkleinertem Maafsstabe S. 755 abgebildet sind. Der Durchmesser der Röhren darf nicht zu grofs sein, damit man das offene Ende derselben mit dem Daumen der Hand verschliefsen kann, um das Gas mit flüssigen Reagentien zu schütteln.

Das zu untersuchende Gasgemenge wird in einem gröfseren Cylinder entweder über Wasser oder über Quecksilber aufbewahrt, und aus diesem bringt man für die verschiedenen Versuche kleine Mengen des Gases in die Probirgläser. Damit

hierbei keine atmosphärische Luft zu dem Gasgemenge treten kann, füllt man auf die bekannte Weise die Reagensgläser mit Wasser oder mit Quecksilber und stellt sie mit dem offenen Ende in eine pneumatische Wanne neben den grofsen Cylinder. Die Wanne muss so grofs sein, dass der grofse Cylinder der Länge nach hineingelegt werden kann, und doch vom Wasser oder vom Quecksilber bedeckt bleibt. Der grofse Cylinder wird dann der horizontalen Lage so sehr genähert, dass das Gas aus demselben tritt. Man muss nun die Probirgläser so halten, dass die Gasblasen in ihnen in die Höhe steigen.

Das Hineinbringen der Gasarten aus einem Gefäfs in das andere wird sehr durch eine Gaspipette erleichtert, wie sie Ettling angegeben hat, und wie sie in beistehender Figur 11 abgebildet ist. Sie macht gröfsere pneumatische Wannen entbehrlich, und gewährt den Vortheil, dass man aus den Probirröhren, aus Glasglocken u. s. w., ohne sie umzulegen, beliebige Quantitäten Gas herausnehmen und bei dem geringsten Bedarf an Sperrflüssigkeit in andere Gefäfse überfüllen kann. Vor dem Gebrauch füllt man durch Eintauchen der Schenkel *c* und Saugen an der Mündung *d* den Cylinder *a* mit Sperrflüssigkeit, führt dann die Mündung des Schenkels *e* in die Röhre ein, aus welcher das Gas genommen werden soll, und saugt von Neuem bei *d*, wodurch die Sperrflüssigkeit aus *a* nach *b* geht, und durch Gas ersetzt wird, welches sich darin absperrt, wenn man die Mündung *e* in der Sperrflüssigkeit untertaucht, und sich nun beliebig lange aufbewahren lässt. Durch Einblasen von Luft bei *d* tritt das Gas wieder aus, und man kann davon nach Willkühr, namentlich wenn die Mündung etwas eng ist, in eine Glocke bringen. Ist die Sperrflüssigkeit Quecksilber, so hält das Austreiben etwas schwer, weil eine hohe Quecksilbersäule niedergedrückt werden muss; man kann sie aber bis zu einem halben Zoll vermindern, wenn man bei

Fig. 11.



dem Einblasen von Luft die mit Quecksilber gefüllte Röhre sammt dem darin befindlichen Schenkel der Pipette bis nahe an die Oberfläche des Quecksilbers heraufhebt.

Viele Gase werden vom Wasser sehr leicht aufgelöst. Wenn diese daher in dem zu untersuchenden Gasgemenge enthalten sind, so müssen die Versuche über Quecksilber angestellt werden. Nur wenige Gase dürfen nicht über Quecksilber aufbewahrt werden, und es sind dies solche, die auch nicht lange selbst bei rohen qualitativen Versuchen mit Wasser in Berührung gebracht werden dürfen.

Die Gase, welche bei qualitativen Untersuchungen vorkommen können, sind folgende:

1. Sauerstoffgas.
2. Wasserstoffgas.
3. Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle.
4. » » » Minimum » »
5. Phosphorwasserstoffgas
6. Arsenikwasserstoffgas.
7. Antimonwasserstoffgas.
8. Kohlenoxydgas.
9. Stickstoffoxydulgas.
10. Stickstoffoxydgas.
11. Stickstoffgas.

---

12. Chlorwasserstoffgas.
13. Bromwasserstoffgas.
14. Jodwasserstoffgas.
15. Kieselfluorwasserstoffgas.
16. Borfluorwasserstoffgas.
17. Cyanwasserstoffgas.
18. Ammoniakgas.
19. Kohlensäuregas.
20. Schweflichtsäuregas.
21. Chlorgas.
22. Cyangas.
23. Schwefelwasserstoffgas.
24. Selenwasserstoffgas.
25. Tellurwasserstoffgas.

Einige von diesen Gasarten kommen so selten bei Untersuchungen vor, und sind überhaupt so selten dargestellt worden, dass man auf sie hier wenig Rücksicht zu nehmen hat. Es sind

dies namentlich Nro. 24. und Nro. 25., Selen- und Tellurwasserstoffgas, deren Eigenschaften übrigens schon S. 423 und S. 412 beschrieben sind.

Die genannten Gasarten können übrigens nicht alle in einem Gemenge zusammen vorkommen, denn sehr viele von ihnen zersetzen sich gegenseitig. So zersetzt Chlorgas alle Gasarten, welche Wasserstoff enthalten, wenn es in hinreichender Menge vorhanden ist, oft (besonders im Sonnenlicht) mit vieler Energie. Es zersetzt ferner einige Gasarten, die Sauerstoff enthalten, wie Schweflichtsäuregas, doch nicht im trockenen Zustande, sondern nur bei Gegenwart von Wasser. Eben so zersetzen sich, doch ebenfalls nur bei Gegenwart von Wasser, Schweflichtsäuregas und Schwefelwasserstoffgas, und andere dem letzteren in der Zusammensetzung ähnliche, Gasarten. Ammoniakgas verbindet sich mit allen sauren Gasarten.

Nur die Gasarten von Nro. 1. bis Nro. 11. können über Wasser aufgefangen und untersucht werden, weil sie nur wenig auflöslich darin sind. Die anderen Gasarten von Nro. 12. bis Nro. 25. sind in Wasser auflöslich, doch nicht in gleichem Maafse. Einige, namentlich die von Nro. 12. bis Nro. 18. werden schon in grofser Menge von der kleinsten Quantität von Wasser aufgelöst, und können daher niemals über Wasser aufgefangen werden; die Gasarten von Nro. 19. bis Nro. 25. gebrauchen gröfsere Mengen von Wasser zur Auflösung, und rohe qualitative Untersuchungen können daher allenfalls mit ihnen über Wasser angestellt werden.

Versuche mit Gasarten, welche freies Chlorgas enthalten, können weder über Wasser noch über Quecksilber gut angestellt werden, weil das Chlorgas von beiden absorbirt wird. Man muss dann wenigstens das Gasgemenge nicht lange mit Wasser oder Quecksilber in Berührung lassen, sondern unmittelbar nach dem Auffangen desselben es mit Reagentien behandeln.

Ein Theil des zu untersuchenden Gasgemenges, das entweder über Wasser oder über Quecksilber aufgefangen worden ist, wird in einer Probirröhre mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat behandelt, und damit geschüttelt. Wird es vollständig davon absorbirt, so gehören die Gase zu denen von Nro. 12 bis Nro. 25; wird nichts oder fast nichts davon aufgenommen, so gehören sie zu denen von Nro. 1. bis Nro. 11. Wird nur ein Theil absorbirt, ein anderer aber nicht, so besteht das Gemenge aus Gasen beiderlei Art.

Untersuchung des von der Kalihydratlösung absorbirten Gases. — Es sind dies Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoffgas, Jodwasserstoffgas, Kieselfluorwasserstoffgas, Borfluorwasserstoffgas, Cyanwasserstoffgas, Ammoniakgas, Kohlensäuregas, Schweflichtsäuregas, Chlorgas, Cyangas, Schwefelwasserstoffgas, Selenwasserstoffgas und Tellurwasserstoffgas. Die qualitative Untersuchung dieser Gase kann nach ihrer Absorption durch Kalihydratlösung auf die Weise geschehen, wie es in den Abschnitten S. 838 und S. 881 gezeigt worden ist; denn mit Ausnahme des Ammoniakgases bilden die Auflösungen dieser Gase mit Kali Verbindungen, deren saure Bestandtheile nach den Methoden, die in den erwähnten Abschnitten beschrieben worden sind, aufgefunden werden können. Bisweilen ist es indessen leichter, manche Gase in dem Gasgemenge selbst zu erkennen, indem man Theile derselben mit verschiedenen Reagentien behandelt.

Alle durch Kalilösung absorbirbaren Gase müssen über Quecksilber aufgefangen werden. Sie sind mit Ausnahme von Ammoniakgas (auch von Chlorgas und Cyangas) Gase von saurer Natur. Die stark sauren Gase, wie Chlorwasserstoffgas, Schweflichtsäuregas u. s. w. werden im trockenen Zustande über Quecksilber von Borax absorbirt, obgleich gewöhnlich sehr langsam; die schwächer sauren, wie Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoffgas, werden nicht davon aufgenommen. Beide Arten der Gase können daher zweckmäfsig öfters durch Borax getrennt werden.

Ein Theil des Gasgemenges wird, ohne dass man es durch Kalilösung absorbiren lässt, in einer Probirröhre mit sehr wenigem Wasser behandelt; es lösen sich darin vorzugsweise, wie dies schon oben bemerkt wurde, die Gase von Nro. 12. bis Nro. 18. auf, während die anderen, die von Nro. 19. bis Nro. 25. in geringerer Menge vom Wasser aufgenommen werden.

Zu einem Theil des Gasgemenges, das über Quecksilber aufbewahrt worden ist, setzt man, ohne dass es vorher mit Kalilösung behandelt worden ist, Kalkwasser. Wird dasselbe durchs Schütteln mit dem Gase milchicht, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart des Kohlensäuregases, welches durch diese Eigenschaft leicht erkannt werden kann, auch wenn es mit allen anderen Gasen, selbst mit denen von Nro. 1. bis Nro. 11., also mit denen, welche durch Kalilösung nicht absorbirt werden,

gemengt war. Wenn zu dem Gasgemenge zu wenig Kalkwasser hinzugefügt worden war, so kann es bei Gegenwart einer grofsen Menge von Kohlensäure möglich sein, dass keine milchichte Trübung erscheint (S. 639). Eben so können stark saure Gase die Trübung des Kalkwassers durch Kohlensäure verhindern, wenn dasselbe nicht im Uebermaafs zugesetzt worden ist. — Das Kohlensäuregas wird durch Bleisuperoxyd nicht absorbirt.

Einen Theil des Gasgemenges schüttelt man mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, so zeugt dies von der Gegenwart des Schwefelwasserstoffgases (so wie von der des Selen- und Tellurwasserstoffgases). Auch wenn noch mehrere durch Kalilösung absorbirbare Gase zugegen sind, so können jene in diesem Gemenge an dem schwarzen Niederschlag durch Silberoxydauflösung sicher erkannt werden. — Wird das Gas ganz von der Silberoxydauflösung absorbirt, so ist dies ein Beweis, dass es ganz aus Schwefelwasserstoffgas (oder den anderen genannten Gasarten besteht). Man überzeugt sich sicher und leicht, dass Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, wenn das Gas in der kleinsten Menge den bekannten unangenehmen Geruch des Schwefelwasserstoffs zeigt, von befeuchtetem Mangansuperoxyd absorbirt wird, angezündet bei Berührung mit atmosphärischer Luft mit blauer Flamme brennt und dabei nach schweflichter Säure riecht. (Hat man nicht vorher einen Theil des Gasgemenges mit Kalilösung geprüft, so kann der vermittelst der Silberoxydlösung entstehende schwarze Niederschlag auch von der Gegenwart von Phosphor-, Arsenik- und Antimonwasserstoffgas herrühren.)

Wenn das Gasgemenge die blaue Farbe der Lackmustinctur zerstört und das befeuchtete Lackmuspapier bleicht, und wenn es dabei zum Theil oder ganz von metallischem Quecksilber absorbirt wird, so enthielt das Gas Chlorgas oder bestand aus demselben. Auch wenn dieses Gas mit solchen Gasen gemengt vorkommt, welche es nicht zersetzt oder sich mit ihnen verbindet, so zeigt es die angeführten Eigenschaften. Mit den meisten Gasarten aber, namentlich mit denen, die Wasserstoff enthalten, kann es, wenigstens bei Gegenwart von Wasser nicht zusammen vorkommen, ohne eine gänzliche Zersetzung zu bewirken.

Wird das Gas aufser von Kalilösung auch noch durch ro-

thes oder braunes Bleisuperoxyd, so wie durch Mangansuperoxyd, die nur sehr wenig befeuchtet sind, ferner durch eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche mit Schwefelsäure versetzt worden ist, oder durch Borax absorbirt, und zeigt es dabei den bekannten Geruch des brennenden Schwefels, so ist es oder enthielt Schweflichtsäuregas. (Um jene Superoxyde mit dem Gase in Berührung zu bringen, kann man sie entweder in ein kleines Gläschen legen, das man mit Handschuhleder überbindet, worauf man das Gläschen an einen eisernen Claviersaitendraht befestigt, und es auf diese Weise in die Probirröhre über das Quecksilber bringt, oder man überzieht einen Glasstab, der etwas länger ist, als die Probirröhre, an dem dritten Theil seiner Länge mit Kleister, wälzt ihn darauf in dem fein gepulverten Superoxyd herum, das auf dem Kleister haften bleibt, und bringt das uberzogene Ende des Glasstabes in die Glasröhre. In wenigen Minuten ist das Gas absorbirt.)

Um die Gegenwart des Cyangases in einem Gasgemenge zu erkennen, muss man, nachdem es mit Kalilösung behandelt worden ist, dasselbe auf die S. 668 angeführte Weise prüfen. War zugleich Cyanwasserstoffgas vorhanden, so giebt dies ähnliche Reactionen, nachdem es durch Kalilösung absorbirt worden ist. Man muss deshalb, ehe das Gas mit Kalilösung behandelt wird, rothes Quecksilberoxyd in dasselbe führen, welches den Cyanwasserstoff, nicht aber das Cyan oder dieses wenigstens äufserst langsam, und nur im befeuchteten Zustande absorbirt.

Die Gegenwart des Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffgases erkennt man am besten in der Auflösung derselben in Wasser oder in Kalilösung, nachdem das Gasgemenge mit diesen behandelt worden ist. — Die Gegenwart des Kieselfluorwasserstoffgases zeigt sich nach der Absorption des Gases durch Wasser leicht durch die sich abscheidenden gelatinösen Flocken von Kieselsäure und die des Borfluorwasserstoffgases in der wässerigen Auflösung oder in der in Kalilösung daran, dass, wenn man zu der Lösung Chlorwasserstoffsäure setzt, ein in dieselbe getauchtes Curcumapapier nach dem Trocknen sich bräunt, oder dass nach dem Zusetzen von Schwefelsäure und Alkohol, letzterer angezündet mit grüner Flamme brennt.

Das Ammoniakgas, das mit allen durch Kalilösung absorbirbaren Gasen nicht zusammen vorkommen kann, wird vor

und nach der Absorption durch Wasser oder durch Kalilösung an seinem eigenthümlichen Geruch erkannt.

Untersuchung der durch Kalihydratlösung nicht absorbirten Gase. — Es sind dies die S. 926 aufgeführten Gase Nro. 1. bis Nro. 11., also Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, beide Arten von Kohlenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Antimonwasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Stickstoffoxydulgas, Stickstoffoxydgas und Stickstoffgas. Einige von diesen lassen sich in dem Gasgemenge mit Leichtigkeit, andere hingegen nur mit Schwierigkeit, und eigentlich nur dann mit Sicherheit erkennen, wenn man eine quantitative Untersuchung des Gasgemenges unternimmt.

Wenn ein Theil des Gasgemenges sich bei Berührung mit einem brennenden Körper nicht entzündet, wohl aber die Verbrennung eines brennenden Körpers unterhält, so ist das Gas Sauerstoffgas oder enthält dasselbe. Wird das Brennen eines brennenden Körpers mit weit gröfserer Lebhaftigkeit als in der atmosphärischen Luft unterhalten, wird ferner ein glimmender Holzspahn augenblicklich, sobald er in das Gas gehalten wird, entzündet, so besteht das Gas nur oder hauptsächlich aus Sauerstoffgas. — Die Gegenwart des Sauerstoffgases in einem Gasgemenge kann noch daran erkannt werden, dass, wenn farbloses Stickstoffoxydgas hineingeleitet wird, gelbrothe Dämpfe gebildet werden. Das Sauerstoffgas wird ferner, auch wenn es mit anderen Gasarten gemengt vorkommt, absorbirt durch Phosphor, durch ein alkalisches Schwefelmetall, durch schweflichtsaure und durch unterschweflichtsaure Salze, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, die mit Stickstoffoxydgas gesättigt ist, durch Eisenoxydulhydrat, das in Kalilösung suspendirt ist, durch eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak und durch eine Lösung von schweflichtsaurem Kupferoxydul-Oxyd in Ammoniak. Die trockenen Stoffe müssen befeuchtet werden, wenn sie Sauerstoffgas absorbiren sollen. Von allen diesen Absorptionsmitteln wendet man Phosphor am häufigsten an, und es ist unstreitig auch das bequemste. Man befestigt eine kleine Phosphorkugel an einem Platindraht. Vor dem Einbringen in das Gasgemenge befeuchtet man sie stark mit Wasser. Bei niedriger Temperatur absorbirt der Phosphor das Sauerstoffgas sehr langsam; man lässt ihn daher an einem mäfsig warmen Orte mit dem Gasgemenge in Berührung, oder setzt die Probirröhre

gegen Ende des Versuchs den Sonnenstrahlen aus. Man verlängert den Versuch so lange als noch weifse Nebel von phosphorichter Säure um den Phosphor herum sichtbar sind.

Entsteht bei Berührung des Gasgemenges mit einem brennenden Körper eine mehr oder weniger heftige Explosion, so ist in dem Gasgemenge neben Sauerstoff Wasserstoffgas oder eine der wasserstoffhaltigen Gasarten enthalten. Besonders heftig und gefährlich ist die Explosion, wenn Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle in dem Gasgemenge enthalten ist.

Wird in dem Gasgemenge durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd ein schwarzer Niederschlag erzeugt, so wird dadurch die Gegenwart von Phosphorwasserstoff-, Arsenikwasserstoff- oder Antimonwasserstoffgas angezeigt. Um diese von einander zu unterscheiden, wenn sie einzeln vorkommen, bringt man eine Quecksilberchloridauflösung in das Gasgemenge. Das Phosphorwasserstoffgas giebt damit einen gelben, das Arsenikwasserstoff einen braungelben und das Antimonwasserstoffgas einen weifsen Niederschlag. Man erkennt diese Gase, auch wenn sie mit sehr vielem freien Wasserstoffgas gemengt sind, noch daran, dass, wenn man sie durch eine enge Röhre leitet, und diese an einer oder an einigen Stellen bis zum Glühen erhitzt, Phosphor, Arsenik oder Antimon abgeschieden werden. Letztere beide unterscheidet man dann im metallischen Zustande auf die oben S. 403 angegebene Weise. Zündet man die Gase an, und hält einen kalten Körper in die Flamme, so setzt sich an diesem Phosphor, Arsenik oder Antimon ab. — Das Phosphorwasserstoffgas hat bisweilen, besonders wenn es mit etwas Wasserstoffgas gemengt ist, die Eigenschaft, sich von selbst an der Luft zu entzünden. — Durch die Eigenschaft, mit Silberoxydlösung einen schwarzen Niederschlag zu bilden, kann die Gegenwart dieser Gase leicht erkannt werden, auch wenn sie mit anderen durch Kalihydratlösung nicht absorbirbaren Gasen gemengt sind.

Brennt das Gas mit schwacher bläulicher Flamme; hat es gar keinen oder einen schwachen Geruch (der aber immer nur von fremden Beimengungen herrührt), wird es, nachdem es mit einem gleichen Volumen von Chlorgas über Wasser gemengt worden ist, im Tageslicht zu Chlorwasserstoff absorbirt, ohne dass ein Ueberschuss von hinzugefügtem Kalkwasser eine milchichte Trübung hervorbringt, so ist das Gas Wasserstoffgas, oder

besteht hauptsächlich aus demselben. — Von einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird es nicht absorbirt, und bewirkt in dieser keine schwarze Fällung oder Trübung, wodurch seine Gegenwart im Phosphorwasserstoff-, Arsenikwasserstoff- und Antimonwasserstoffgas, welche gänzlich von einer Silberoxydlösung absorbirt werden, erkannt werden kann.

Brennt das Gas mit einer sehr stark leuchtenden gelben rufsenden Flamme, so ist es Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle. Man überzeugt sich noch sicherer davon, wenn man es mit Chlorgas (aber mit etwas weniger als mit einem gleichen Volumen) über Wasser mengt. Es zeigen sich dann kleine Oeltröpfchen, und das Wasser nimmt einen ätherartigen Geruch an.

Brennt das Gas mit einer gelben, an den Rändern blauen, nicht sehr stark leuchtenden Flamme, so kann es aus Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle bestehen. Mit Chlorgas gemengt, wird es, schnell im Sonnenlichte, nach langer Zeit aber erst im Tageslichte, bei Gegenwart von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in Kohlensäure verwandelt, und trübt dann im Ueberschuss hinzugesetztes Kalkwasser (S. 687).

Zur Trennung des Kohlenwasserstoffgases im Maximum von Kohle von dem im Minimum von Kohle und von anderen Gasarten wendet Bunsen eine Mischung von etwa gleichen Theilen wasserfreier und gewöhnlicher rauchenden Schwefelsäure an, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Bei qualitativen Versuchen bringt man eine kleine Menge dieser Säure mittelst der Gaspipette in die Probirröhre, worin sich das Gasgemenge befindet. Es versteht sich, dass diese Versuche nur über Quecksilber angestellt werden können.

Schwierig ist es aber, besonders wenn man keine quantitative Untersuchung anstellt, die Gegenwart von Wasserstoffgas zu finden, wenn dasselbe mit Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle gemengt ist. Nach Jaquelin kann das auf folgende Weise geschehen: Zu dem über Quecksilber in einer gebogenen Röhre aufgesammelten Gasgemenge bringt man vermittelst eines Eisendrahts ein Stückchen Kalium, so dass es in dem umgebogenen Theil der Röhre zu liegen kommt. Man erhitzt es nur gelinde mit einer Lampe bis zum Schmelzen und bis zur anfangenden Absorption des Wasserstoffgases Diese Temperatur wird dann einige Zeit unterhalten; eine höhere Temperatur treibt das Gas wieder aus. Nach beendeter Absorption wird

mehr Kalium in die Röhre gebracht, dasselbe aufs Neue bis zu derselben Temperatur erhitzt, und damit fortgefahren, bis von neu hinzugefügtem Kalium kein Gas mehr absorbirt wird. Kalium ist bei der erwähnten Temperatur ohne Einwirkung auf die beiden Arten des Kohlenwasserstoffgases.

Eine andere Methode, die Gegenwart des Wasserstoffgases zu erkennen, wenn dasselbe mit einem oder mit beiden Arten des Kohlenwasserstoffs gemengt ist, ist folgende von Poggendorf angegebene: Man verschafft sich zuerst sogenanntes platinirtes Platinblech, welches ein Platinblech ist, auf welches fein zertheiltes Platin elektrolytisch niedergeschlagen worden ist. Um dies zu erhalten, setzt man zwei Platinbleche in eine Auflösung von Platinchlorid, die aber sehr verdünnt, und kein höheres specif. Gewicht als 0,01 haben muss. Diese beiden Bleche verbindet man mit einer aus zwei Elementen bestehenden Grove'schen Zink-Platinbatterie, und zwar das eine Blech mit dem positiven, das andere mit dem negativen Pole der Kette. Der elektrische Strom muss so stark sein, dass die Abscheidung des Platins aus der Auflösung mit einer Wasserstoffgasentwickelung verknüpft ist. Alsdann schlägt sich das Platin, durch das Wasserstoffgas aufgelockert, als zartes schwarzes Pulver auf dem Platinblech des negativen Pols nieder und haftet ziemlich fest auf demselben. Ist der elektrische Strom schwach, und die Platinchloridauflösung concentrirter, so schlägt sich das Platin in Schuppen und nicht als ein feines Pulver nieder, ist aber dann für diesen Zweck unbrauchbar.

Die platinirte Platinplatte bringt man in das Gasgemenge einer Probirröhre, die mit einer Flüssigkeit gesperrt ist, welche aus einer Auflösung von 3 Theilen zweifach-chromsaurem Kali und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 18 Theilen Wasser besteht. Die Probirröhre ist halb mit dieser Flüssigkeit gefüllt, das platinirte Platinblech wird aber bis an das obere Ende der Röhre geführt, so dass ungefähr die Hälfte desselben in der Flüssigkeit, die andere aber in dem Gasgemenge steht. An dieser Hälfte des Platinblechs entwickelt sich Sauerstoffgas, das von dem fein zertheilten Platin auf dem Platinblech absorbirt wird, und dann auf das Wasserstoffgas im Gasgemenge wirkt und dasselbe absorbirt. Beide Arten des Kohlenwasserstoffgases werden aber durch das platinirte Platinblech nicht verändert. — An dem unteren Theil des platinirten Platinblechs scheidet sich kein Wasserstoffgas aus, sondern dasselbe wird von der Chrom-

säure der Sperrflüssigkeit fortgenommen, welche dadurch zum Theil zu Chromoxyd reducirt wird.

Ist Sauerstoffgas den beiden Arten des Kohlenwasserstoffgases beigemengt, so explodirt das Gemenge, wie dies schon oben bemerkt wurde. Nur wenn die Menge letzterer Gase zu überwiegend ist, so kann zuweilen keine oder eine kaum bemerkbare Explosion stattfinden. In diesem Fall überzeugt man sich von der Gegenwart sehr kleiner Mengen von Sauerstoffgas auf die Weise, dass man in das Gasgemenge Phosphor bringt. Aber bei Gegenwart von Kohlenwasserstoff im Maximum von Kohle, das die Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur verhindert, ist es nöthig, die Absorption durch geringe Erwärmung zu unterstützen, nur darf die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des Phosphors gesteigert werden. Durch die Raumverminderung überzeugt man sich von der Gegenwart des Sauerstoffgases im Gasgemenge.

Brennt das Gas, wenn es angezündet wird, mit blauer Flamme, so kann es aus Kohlenoxydgas bestehen. Es verhält sich dann gegen Chlorgas ähnlich dem Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle; im Sonnenlicht bei Gegenwart von Wasser wird es unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in Kohlensäure verwandelt, und trübt daher im Ueberschuss hinzugesetztes Kalkwasser.

Es ist schwer, sich von der Gegenwart des Kohlenoxydgases zu überzeugen, wenn dies mit anderen Gasarten, namentlich mit Wasserstoffgas und den beiden Arten des Kohlenwasserstoffgases gemengt ist, wie dies am häufigsten vorkommt. Ein solches Gasgemenge bildet sich bei der Destillation der Steinkohlen und der meisten organischen stickstofffreien Substanzen. (Auch Kohlensäuregas ist immer in einem solchen Gasgemenge, das aber vorher leicht durch Kalihydratlösung fortgenommen werden kann.) Die Versuche, die man anstellt, um in diesem Gasgemenge sich von der Gegenwart des Kohlenoxydgases zu überzeugen, wenn man keine quantitative Untersuchungen anstellen will, sind folgende: Man behandelt das Gasgemenge mit Kalium auf die oben S. 933 angeführte Weise. Das Kohlenoxydgas wird von dem Kalium wie das Wasserstoffgas absorbirt (S. 626), während die beiden Arten des Kohlenwasserstoffs nicht davon verändert werden. Erleidet also das Gasgemenge durch Kalium eine Raumverminderung, so rührt diese von Wasserstoffgas oder von Kohlenoxydgas, oder von beiden her. — Be-

handelt man aber das Gasgemenge auf die oben S. 934 angeführte Weise mit platinirtem Platinblech über einer chromsäurehaltigen Flüssigkeit, so wird das Kohlenoxydgas zwar in Kohlensäure verwandelt, aber sehr langsam, während das Wasserstoffgas schnell aus dem Gasgemenge absorbirt wird und eine Raumverminderung hervorbringt. Aber Kohlenoxydgas kann natürlich nur dann eine Raumverminderung zeigen, wenn der Absorption der entstehenden Kohlensäure nicht vorgebeugt wird. Obgleich nun Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas nicht gut durch platinirtes Platinblech von einander getrennt werden können, so lassen sich beide von den Kohlenwasserstoffgasen scheiden, obgleich bei Anwesenheit von Kohlenoxydgas dazu ein Zeitraum von mehreren Tagen erforderlich ist.

Ist das Gas nicht brennbar, und kann es auch die Verbrennung brennbarer Körper nicht unterhalten, ist es ferner geruchlos, und wird es weder durch salpetersaure Silberoxydlösung, noch durch Chlorgas, noch durch andere Reagentien verändert, so kann das Gas aus Stickstoffgas bestehen.

Die Gegenwart desselben in anderen Gasarten mit Bestimmtheit blofs durch qualitative Untersuchungen zu erkennen, ist sehr schwierig, besonders wenn man in dem Gasgemenge die Gegenwart der anderen Gase zugleich nachweisen will. Es ist daher am besten, einen besonderen Versuch zur Auffindung des Stickstoffgases anzustellen. — Es ist häufig das Stickstoffgas in dem oben erwähnten Gasgemenge enthalten, das durch Destillation der Steinkohlen oder sonst stickstoffhaltiger Substanzen entsteht. Man bringt einen Theil des Gasgemenges in eine Flasche, welche mit einem gläsernen Stöpsel verschlossen werden kann. Diese füllt man über Wasser aber nicht ganz bis zur Hälfte, und leitet dann sogleich Chlorgas hinzu, füllt damit die Flasche, und verschliefst sie sogleich. Man lässt sie einige Zeit im Tageslicht stehen, darauf aber im Sonnenlicht und öffnet sie dann unter einer Auflösung von Kalihydrat. Alle anderen Gasarten, Wasserstoffgas, beide Arten des Kohlenwasserstoffgases, Kohlenoxydgas (und auch Kohlensäuregas) werden nach der Behandlung mit Chlorgas durch Kalilösung absorbirt, während nur Stickstoffgas übrig bleibt. Man setzt das Gemenge nicht unmittelbar ins Sonnenlicht, sondern erst nach einiger Zeit, weil sonst bei einer grofsen Menge von freiem Wasserstoffgas eine Explosion entstehen könnte, während sich dasselbe im Tageslicht nach und nach mit Chlorgas vereinigt.

Die einzige positive Methode, sich zu überzeugen, dass der Rückstand wirklich Stickstoffgas ist, ist die, welche S. 646 beschrieben ist.

Ist das Gasgemenge farblos, bilden sich aber bei Berührung mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas braunrothe Dämpfe, so ist in dem Gase Stickstoffoxydgas, oder es besteht aus demselben. Die Eigenschaft dieses Gases, Dämpfe von salpetrichter Säure zu bilden, wenn es Sauerstoff aufnimmt, ist so ausgezeichnet, dass es dadurch von allen anderen Gasarten leicht und sicher unterschieden werden kann. Aber auch durch eine zweite Eigenschaft, nämlich von Auflösungen der Eisenoxydulsalze absorbirt zu werden, und dieselben dunkelschwarzbraun zu färben (S. 649) zeichnet es sich aufserordentlich aus, denn diese Eigenschaft besitzt keine andere farblose Gasart. — Das Stickstoffoxydgas ist ferner nicht brennbar, aber manche brennende Körper, wie Phosphor, fahren fort in demselben mit sehr lebhafter Flamme zu brennen, während andere, wie Schwefel, darin erlöschen.

Ist das Gas nicht brennbar, aber entzündet es, wie Sauerstoffgas, einen glimmenden Holzspahn, bildet es aber mit Stickstoffoxydgas keine gelbrothen Dämpfe, so kann das Gas Stickstoffoxydulgas sein. Es ist nicht leicht, sich mit Sicherheit von der Gegenwart dieses Gases zu überzeugen, wenn es mit anderen Gasen gemengt ist, doch kommt es nur sehr selten bei Untersuchung von Gasen vor.

Zusätze und Verbesserungen.

Zu Seite 30.

Schwefelsaure Baryterde schmilzt wie Gyps auf Kohle durch die Löthrohrflamme mit Flufsspath zu einer farblosen Kugel, die beim Erkalten emailweifs wird (S. 42 und S. 798).

Zu Seite 33.

Ein vortreffliches Mittel, um Strontianerde von Baryterde in neutralen Auflösungen von einander zu unterscheiden, ist eine Auflösung von chromsaurer Strontianerde, welche die Baryterde auch aus verdünnten Auflösungen als chromsaure Baryterde fällt, während in selbst concentrirten Auflösungen der Salze der Strontianerde (und der Kalkerde) durch sie keine Fällung entstehen kann.

Zu Seite 36.

Schwefelsaure Strontianerde schmilzt wie Gyps auf Kohle durch die Löthrohrflamme mit Flufsspath zu einer farblosen Kugel, die beim Erkalten emailweifs wird (S. 42 und S. 798).

Zu Seite 46.

Das Verhalten des phosphorsauren Natrons zu einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia ist S. 523 ausführlicher beschrieben worden.

Zu Seite 49.

Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, zu welcher man Chlorammonium, Weinsteinsäure und Ammoniak hinzugefügt hat, giebt beim Kochen einen Niederschlag.

Zu Seite 118.

Durch Galläpfelaufguss erhält man in Auflösungen, welche Spuren von Eisenoxydul enthalten, eine schwarze Färbung bei Gegenwart auch nur einer sehr geringen Menge von zweifach-kohlensauren Alkalien (siehe S. 921).

Zu Seite 148.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Weinsteinsäure versetzt, so erhält man zwar durch Wasser und Alkohol Niederschläge, wie dies auch bei Abwesenheit von Weinsteinsäure geschieht; die Flüssigkeit wird dann aber vollständig klar durch Uebersättigung vermittelst Ammoniak, Kalihydrat und kohlensaurer Alkalien.

Zu Seite 201.

Wird Platin aus Auflösungen mit organischen Stoffen gemengt in einem sehr fein zertheilten Zustande niedergeschlagen, so bildet sich das Platinschwarz oder der Platinmohr, der durch sein Vermögen Alkohol in Essigsäure schnell und leicht beim Zutritt der Luft zu verwandeln, bekannt ist.

Zu Seite 240.

Das Zinnoxydul zersetzt, nach Regnault, bei erhöhter Temperatur, leichter als selbst das metallische Eisen das Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung und verwandelt sich dabei in Zinnoxyd.

Zu Seite 255.

Das Zinnoxyd kann in seinen Verbindungen vollständig durchs Erhitzen verflüchtigt werden, wenn man sie vorher mit einem Ueberschuss von Chlorammonium gemengt hat. Werden die Zinnoxydsalze, in denen das Zinnoxyd Säure ist, mit Chlorammonium gemengt erhitzt, so bleiben die Basen als Chlormetalle zurück. Aus den Schwefelsalzen des Schwefelzinns (S. 454) kann, wenn man sie mit Chlorammonium mengt, alles Zinn und aller Schwefel verflüchtigt werden; die basischen Schwefelmetalle bleiben als Chlormetalle zurück.

Zu Seite 259.

Die antimonichte Säure verflüchtigt sich sehr leicht und

vollständig, wenn sie mit Chlorammonium gemengt und das Gemenge erhitzt wird. Auch wenn die antimonichte Säure mit Basen verbunden ist, und die Verbindung mit Chlorammonium gemengt und das Gemenge erhitzt wird, verflüchtigt sie sich leicht. Die Basen bleiben als Chlormetalle zurück. — Auch Schwefelantimon mit Chlorammonium erhitzt, verflüchtigt sich vollständig. Werden antimonichtschweflige Schwefelsalze mit Chlorammonium erhitzt, so bleiben nur Chlormetalle zurück.

Zu Seite 267.

Wird zu der Auflösung von Brechweinstein verdünnte Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, so löst sich durch ein Uebermaafs dieser Säuren der zuerst entstandene Niederschlag ganz auf.

Zu Seite 268.

Die Antimonsäure verflüchtigt sich sehr leicht und vollständig, wenn sie mit Chlorammonium gemengt und das Gemenge erhitzt wird. Auch aus den antimonsauren Salzen verflüchtigt sich die Antimonsäure vollständig, wenn dieselben mit Chlorammonium erhitzt werden. Die Basen bleiben als Chlormetalle zurück. — Eben so verflüchtigt sich das der Antimonsäure entsprechende Schwefelantimon, mit Chlorammonium erhitzt, vollständig. Werden antimonschweflige Schwefelsalze (S. 453) mit Chlorammonium erhitzt, so verflüchtigt sich aus ihnen alles Antimon und aller Schwefel, und es bleiben die mit dem Schwefelantimon verbundenen Schwefelmetalle als Chlormetalle zurück.

Zu Seite 277.

Das in den Eisenschlacken und Eisensauen sich findende sogenannte metallische Titan besteht, nach Wöhler's Untersuchungen, aus Titancyanür und Stickstofftitan. Erhitzt man es in trockenem Chlorgas, so bildet sich flüssiges Titanchlorid, und zugleich kleine schwefelgelbe Krystalle von einer Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Schmelzt man das Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali. Glüht man es in einem Strome von Wassergas, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure in Titansäure, welche krystallinisch ist und die Form des Anatas hat. Mit den Oxyden des Kupfers, des Bleies und des Quecksil-

bers gemengt, verbrennt das Gemenge unter einer starken sprühenden Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalloxyde.

Wird die Verbindung von Titanchlorid mit Ammoniak beim Ausschluss der Luft geglüht, so erhält man Stickstofftitan als kupferrothe Blättchen.

Das reine metallische Titan erhält man, nach Berzelius, durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorür mit Kalium. Es ist ein schwarzgraues, nicht krystallinisches Pulver, dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen sehr ähnlich, das auch durch Druck nicht die geringste Kupferfarbe annimmt.

Zu Seite 315.

Das aus dem Gemenge von wolframsauren Alkalien mit Chlorammonium durch Erhitzen dargestellte Wolframoxyd ist, nach Wöhler, eine Verbindung von Stickstoffwolfram mit Wolframamid und Wolframoxyd. In verschlossenen Gefäfsen einer starken Weifsglühhitze ausgesetzt, hinterlässt dieselbe reines Metall.

Zu Seite 326.

Die Verbindung, welche man erhält, wenn ein molybdänsaures Alkali mit Chlorammonium erhitzt, und die geglühte Masse mit Wasser behandelt wird, ist sehr stickstoffhaltig, und entwickelt bedeutend Ammoniak, wenn sie mit Kalihydrat geschmolzen wird.

Zu Seite 333.

Die Molybdänverbindungen ertheilen der Flamme des Löthrohrs eine grünliche oder vielmehr gelblich grüne Färbung.

Zu Seite 354.

Aus einer Auflösung von einfach-chromsaurem Kali wird bei langem Stehen in der Kälte durch kohlensaure Baryterde nur ein Theil der Chromsäure als chromsaure Baryterde gefällt, ein anderer Theil des chromsauren Kali's bleibt aber auch bei einem grofsen Ueberschusse von kohlensaurer Baryterde unzersetzt. Aus einer Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali wird durch kohlensaure Baryterde ebenfalls nur ein Theil der Chromsäure als chromsaure Baryterde abgeschieden, ein anderer Theil bleibt unzersetzt. Wird aber in beiden Fällen zu der Auflösung des chromsauren Kali's Salpetersäure oder sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, so wird durch ein Uebermaafs von

kohlensaurer Baryterde in der Kälte die ganze Menge der Chromsäure als chromsaure Baryterde abgeschieden; die abfiltrirte Flüssigkeit ist dann vollkommen farblos und enthält keine Chromsäure.

Zu Seite 371.

Aus den arsenichtsauren Salzen verflüchtigt sich die arsenichte Säure vollständig, wenn dieselben, mit Chlorammonium gemengt, erhitzt werden. Die mit der arsenichten Säure verbunden gewesenen Basen bleiben als Chlormetalle zurück.

Zu Seite 380.

Wird eine wässerige Auflösung der Arseniksäure mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte digerirt, so wird auch nach langem Stehen nicht die ganze Menge der Arseniksäure als arseniksaure Baryterde gefällt. Aber auch selbst nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erfolgt durch kohlensaure Baryterde keine vollständige Fällung der Arseniksäure. Eben so wenig wird die ganze Menge der Arseniksäure niedergeschlagen, wenn eine Lösung des arseniksauren Natrons, mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure versetzt, mit kohlensaurer Baryterde digerirt wird. — Die Arseniksäure unterscheidet sich daher durch ihr Verhalten gegen kohlensaure Baryterde wesentlich von der Phosphorsäure.

Zu Seite 387.

Die Arseniksäure verflüchtigt sich sehr leicht und vollständig, wenn sie, mit Chlorammonium gemengt, erhitzt wird. Auch aus den arseniksauren Salzen wird die Arseniksäure vollständig verflüchtigt, wenn dieselben mit Chlorammonium erhitzt werden; die Basen bleiben dann als Chlormetalle zurück. — Auch das der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzte Schwefelarsenik wird in seinen Verbindungen (S. 448) vollständig verflüchtigt, wenn diese, mit Chlorammonium gemengt, erhitzt werden; die mit dem Schwefelarsenik verbundenen Schwefelmetalle bleiben als Chlormetalle zurück.

Zu Seite 414.

Die wasserfreie tellurichte Säure ist in Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. In Ammoniak löst sie sich langsam, und in

Auflösungen der kohlensauren feuerbeständigen Alkalien nur beim Kochen.

Zu Seite 476.

Der eigenthümliche Geruch der schweflichten Säure kann nicht wahrgenommen werden, wenn das Gas derselben mit vielem Chlorgas gemengt ist. Beide Gase zersetzen sich bei Abwesenheit von Feuchtigkeit nicht, selbst nicht bei erhöhter Temperatur. Nur durch den unmittelbaren Einfluss der Sonnenstrahlen geschieht sehr langsam nach mehreren Wochen eine Zersetzung, und es bildet sich eine ölartige Verbindung von Schwefelsäure mit Schwefelchlorid.

Zu Seite 477.

Freie schweflichte Säure in ihrer Auflösung in Wasser giebt mit Ammoniak ähnliche Nebel wie Chlorwasserstoffsäure, nur nicht so dichte. Hält man daher einen mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstab über der Oberfläche der Auflösung der schweflichten Säure, so sieht man diese Nebel sogleich. Man erhält sie auch auf diese Weise, wenn schweflichtsaure Salze durch Schwefelsäure zersetzt werden.

Zu Seite 487.

In Auflösungen kann man freie Schwefelsäure in der geringsten Menge von den Auflösungen schwefelsaurer Salze, wenn deren Basen zu den starken gehören, am unzweideutigsten durch das Verhalten gegen Rohrzucker unterscheiden. Die freie Schwefelsäure zersetzt nämlich den Rohrzucker bei noch nicht 100° C. zu humusartigen Körpern von schwarzer Farbe. Dampft man wenige Tropfen einer Auflösung, die höchst geringe Mengen freier Schwefelsäure enthält, in einem Porcellanschälchen oder nur auf dem Deckel eines Porcellantiegels im Wasserbade bis zur Trockniss ab, nachdem man eine höchst geringe Menge von Rohrzucker hinzugefügt hat, so erhält man einen dunkelschwarzen Fleck. Der Fleck ist dunkelgrün, wenn man von einer Flüssigkeit, welche in 8000 Theilen Wasser nur einen Theil Schwefelsäure enthält, einen Tropfen auf eine bezuckerte Oberfläche einer Porcellanplatte bringt, und im Wasserbade abdampft

Auflösungen neutraler schwefelsaurer Salze, selbst solcher, welche das Lackmuspapier röthen, wenn ihre Base nur nicht zu den schwächsten gehört, bringen diese Erscheinung nicht hervor,

weshalb die Gegenwart freier Schwefelsäure auf diese Weise sehr gut, auch wenn gebundene Schwefelsäure vorhanden ist, entdeckt werden kann. Man kann nach diesem Verfahren besonders den Essig auf eine Verfälschung vermittelst freier Schwefelsäure prüfen, da die Schwefelsäure der schwefelsauren Salze, welche durch das Brunnenwasser in den Essig kommen, keine Reaction hervorbringen.

Phosphorsäure und andere freie Säuren zersetzen den Rohrzucker auf diese Weise nicht, weshalb auch bei Anwesenheit derselben die Gegenwart der freien Schwefelsäure erkannt werden kann (Runge).

Zu Seite 520.

Wenn man Phosphorsäure, in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde in der Kälte unter häufigem Umrühren digerirt, so erhält man in der filtrirten Flüssigkeit nach fünf Tagen noch sehr deutliche Reactionen von Phosphorsäure. Die Menge derselben nimmt zwar ab, je länger die kohlensaure Baryterde mit der Phosphorsäure in Berührung ist, aber selbst nach einer Digestion von vier Wochen können in der filtrirten Lösung, die übrigens gegen Lackmuspapier nicht sauer reagirt, vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks noch deutliche, wiewohl geringe Spuren von Phosphorsäure wahrgenommen werden. Auch wenn nach dieser Zeit die Flüssigkeit mit der überschüssigen kohlensauren Baryterde gekocht wird, werden diese Spuren der Phosphorsäure nicht gefällt, ein Beweis, dass nicht etwa etwas phosphorsaure Baryterde durch freie Kohlensäure aufgelöst erhalten worden ist.

Versetzt man aber eine Auflösung von Phosphorsäure mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt das Ganze mit Wasser, und behandelt es mit kohlensaurer Baryterde in der Kälte, so ist nach kurzer Zeit (nach zwei Tagen) die ganze Menge der Phosphorsäure so vollständig abgeschieden, dass man keine Spur davon in der filtrirten Flüssigkeit vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks auffinden kann.

Löst man daher ein phosphorsaures Salz in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Lösung mit kohlensaurer Baryterde, so wird in jedem Fall die ganze Menge der Phosphorsäure abgeschieden. Die Base, welche mit derselben verbunden war, bleibt aufgelöst, wenn sie eine starke ist; sie wird aber gemeinschaftlich mit der Phosphor-

säure gefällt, wenn sie zu den schwächeren gehört, und aus den Auflösungen ihrer anderen Salze durch kohlensaure Baryterde niedergeschlagen werden kann.

Zu Seite 541.

Ist ein Fluormetall mit einer grofsen Menge von Silicaten gemengt, so kann man, wenn das gepulverte Gemenge vermittelst concentrirter Schwefelsäure zersetzt wird, keine oder fast keine Aetzung auf Glas bemerken, da in diesem Fall sich nur Fluorkieselgas und kein Fluorwasserstoffgas entwickelt. Dies ist namentlich der Fall, wenn Apatit, der immer kleine Quantitäten von Fluor enthält, in Silicaten eingesprengt vorkommt, was sehr häufig der Fall ist: denn Basalt und andere Gebirgsarten enthalten sehr oft geringe Mengen von Apatit, dessen Fluorgehalt nach dem angegebenen Verfahren gar nicht oder nur mit Schwierigkeiten zu entdecken ist.

Zu Seite 545.

Fluorcalcium hat die Eigenschaft auf Kohle, durch die Löthrohrflamme mit schwefelsaurer Baryterde, mit schwefelsaurer Strontianerde und mit schwefelsaurer Kalkerde zu farblosen Kugeln zusammenzuschmelzen, die beim Erkalten emailweifs werden (S. 793).

Zu Seite 569.

Das Palladiumbromür ist sehr leicht auflöslich in den Auflösungen von Chlormetallen, namentlich von Chlornatrium. Dies ist der Grund, weshalb man in den Auflösungen der Brommetalle keine Fällung von Palladiumbromür durch Palladiumchlorür, sondern nur durch salpetersaures Palladiumoxydul erhält. Dieser Niederschlag löst sich leicht durch hinzugefügte Chlornatriumlösung auf.

Zu Seite 609.

Aus den Kieselfluormetallen wird zwar durch concentrirte Schwefelsäure neben Fluorkieselgas auch Fluorwasserstoffgas entwickelt, und deshalb kann auf Glas nach demselben Verfahren durch Kieselfluorverbindungen eine Aetzung erzeugt werden wie durch Fluormetalle. Sind aber die Kieselfluormetalle mit sehr vieler Kieselsäure oder mit Silicaten gemengt, so kann man sich nicht mit grofser Sicherheit, nach dem S. 540 angege-

benen Verfahren von der Gegenwart des Fluors überzeugen, da dann vermittelst Schwefelsäure nur Fluorkieselgas und nicht Fluorwasserstoffgas entwickelt wird. Eine äufserst geringe Aetzung auf Glas erhält man aber gewöhnlich doch, weil der Fluorkiesel sich durch die Feuchtigkeit etwas zersetzt, und dann bei gelindem Erhitzen zuerst Fluorkiesel und dann Fluorwasserstoff entweicht. Die Aetzung ist jedenfalls dann aber so schwach, dass Unerfahrene sie oft gar nicht bemerken, und sie nur beim Anhauchen des Glases sichtbar wird.

Zu Seite 612.

Die Auflösung der borsauren Salze färbt das Curcumapapier nicht braun, wie die der reinen Borsäure. Hat man aber zu jener Auflösung etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann Curcumapapier hineingetaucht, so findet nach dem Trocknen des Papiers eine Bräunung desselben Statt.

Zu Seite 614.

Die Borsäure kann selbst in einer concentrirten Auflösung die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien in der Kälte nicht austreiben, und beim Erhitzen so wie beim Abdampfen nur in einem sehr geringen Grade. Erst wenn die Auflösungen der Borsäure und der kohlensauren Alkalien bis zur Trockniss abgedampft worden sind, und man die trockene Masse zu erhitzen und zu glühen anfängt, findet die Entwickelung der Kohlensäure Statt, ohne jedoch ein sehr starkes Schäumen zu bewirken.

Zu Seite 619.

Die borsauren Salze bewirken schon allein eine grüne Färbung der äufseren Löthrohrflamme, wenn sie an nicht sehr starke Basen gebunden sind. Ein Befeuchten mit Schwefelsäure oder eine Mengung mit zweifach-schwefelsaurem Kali zur Erzeugung der grünen Flamme ist nur bei solchen borsauren Salzen nöthig, die mit einer sehr starken Base verbunden sind.

Zu Seite 620.

Die Borfluormetalle färben das Curcumapapier nicht braun. Befeuchtet man Borfluorkalium auf Curcumapapier mit Wasser, so entsteht auch keine braune Färbung des Papiers. Fügt man

aber etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entsteht nach dem Trocknen eine Bräunung des Curcumapapiers.

Zu Seite 640.

Fügt man zu einer Auflösung von zweifach-kohlensauren Alkalien eine sehr geringe Menge von Kalkwasser, so erhält man einen Niederschlag, der aber beim Umschütteln wieder verschwindet.

Zu Seite 651.

Die Auflösungen der salpetrichtsauren Salze, eben so auch saure Auflösungen, die salpetrichte Säure enthalten, zersetzen das Schwefelwasserstoffgas und das Schwefelwasserstoffwasser. Es scheidet sich sogleich viel Schwefel aus, und es bildet sich eine grofse Menge von Ammoniak. Wenn man daher zu einer mit Wasser verdünnten Salpetersäure, welche auch nur geringe Mengen von salpetrichter Säure enthält, Schwefelwasserstoffwasser setzt, so kann man die Gegenwart der letzteren Säure an dem Absatz von Schwefel erkennen. Verdünnte reine Salpetersäure verändert das Schwefelwasserstoffwasser nicht.

Zu Seite 664.

Die concentrirte Salpetersäure färbt Federkiele gelb. Verdünnte thut dies auch, wenn man eine Hitze von 100° C. anwendet. Bringt man z. B. auf eine durch Wasserdampf erhitzte Porcellanplatte einen Tropfen einer höchst verdünnten Salpetersäure, und wirft einige Federkielspähnchen hinein, so färben sich diese, sobald die Verdunstung geschehen ist, sehr deutlich gelb. Ist nur sehr wenig Salpetersäure vorhanden, so zeigt sich das Gelbwerden blofs an den Enden der Spähnchen, bei mehr Säure werden sie auf der ganzen Oberfläche gelb. — Auflösungen neutraler salpetersaurer Salze, auch solche, welche Lackmuspapier röthen, haben diese Eigenschaft nicht, weshalb man auf diese Weise freie Salpetersäure neben gebundener entdecken kann. Chlorwasserstoffsäure besitzt ebenfalls diese Eigenschaft nicht, weshalb kleine Mengen von Salpetersäure in derselben auf diese Weise gefunden werden können (Runge).

Zu Seite 747.

Palladiumchlorür dient zur Entdeckung der kleinsten Mengen von Jod (S. 579). In vielen Fällen, namentlich zur quan-

titativen Scheidung des Chlors vom Jod, wendet man eine salpetersaure Palladiumoxydulauflösung an. Sie muss freie Salpetersäure enthalten, weil sie sonst durch Wasser getrübt wird, das ein basisches Salz daraus fällt.

Zu Seite 838.

Wenn man in einer zu untersuchenden Verbindung Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. durch eine Auflösung von Chlorbaryum entdecken will, so braucht man auf Anwesenheit von Bleioxyd, Silberoxyd oder Quecksilberoxydul nicht Rücksicht zu nehmen, da diese Basen bei Anwesenheit jener Säuren nicht in löslichen Verbindungen zugegen sein können.

Zu Seite 845.

Dass man in Verbindungen, welche in Wasser unlöslich, in Säuren aber auflöslich sind, nicht auf Anwesenheit von Alkalien zu untersuchen braucht, ist nicht ganz richtig, da die [a]Phosphorsäure unlösliche Doppelsalze von Erden und Alkalien (S. 522) und die [b]Phosphorsäure ebenfalls unlösliche Doppelsalze von Alkalien und anderen Basen (S. 515) bilden kann. Auch die Arseniksäure kann solche unlösliche Doppelverbindungen, die Alkalien enthalten, hervorbringen.

Zu Seite 885.

Das Verhalten der freien Oxalsäure (und Traubensäure) gegen eine Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde ist besonders hervorzuheben, denn von den freien Säuren giebt nur sie (und die Traubensäure) eine Fällung mit jenem Reagens. Auflösungen der Salze anderer Säuren, namentlich der phosphorsauren Salze können in der Auflösung der schwefelsauren Kalkerde auch Fällungen hervorbringen, aber die Auflösung der freien Phosphorsäure thut dies nicht.

Zu Seite 928 und 930.

Statt der Worte Kieselfluorwasserstoffgas und Borfluorwasserstoffgas, muss Kieselfluorgas und Borfluorgas gesetzt werden.

Register.

Aluminium.

Antimon.

Arsenik.

Blei.

Brom.

Cadmium.

Calcium.

Cerium.

Chlor.

Chrom.

Didym.

Fluor.

Eisen.

Kalium.

Kiesel.

Kobalt.

Kohle.

Kupfer.

Lanthan.

Lithium.

Magnesium.

Mangan.

Nickel.

Niob.

Osmium.

Palladium.

Pelop.

Phosphor.

Platin.

Quecksilber.

Rhodium.

Ruthenium.

Sauerstoff.

Schwefel.

Selen.

Silber.

Stickstoff.

Thorium.

Titan.

Uran.

Vanadin.

Wasserstoff.

AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

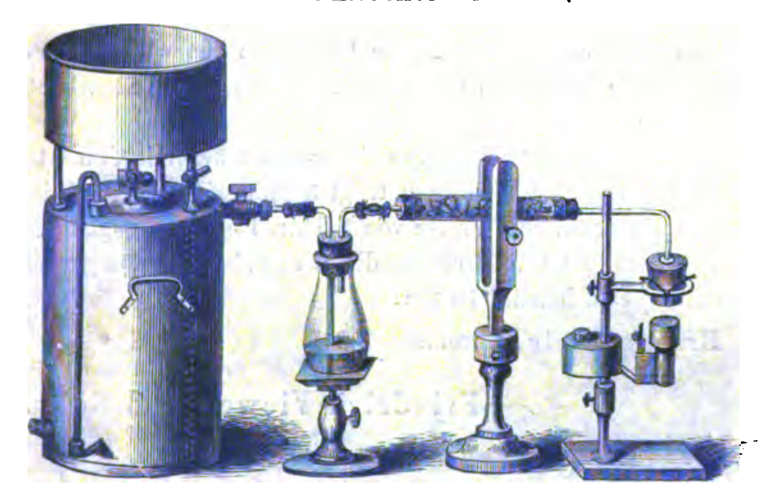
ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

HEINRICH ROSE.

ERSTER BAND.

DIE LEHRE VON DEN QUALITATIVEN CHEMISCH-ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN.



MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1851.

Benachrichtigung.

Das ausführliche Handbuch der analytischen Chemie vom Professor Heinrich Rose, eigentlich die fünfte Auflage von dessen Handbuche der analytischen Chemie, erschien vollständig in zwei Bänden, von denen der erste die Lehre von den qualitativen, der zweite die Lehre von den quantitativen chemischen Untersuchungen umfasst.

Der herabgesetzte Preis des Gesammtwerkes mit den Atomgewichtstabellen von Weber beträgt 3 Thlr.; jedoch wird jeder Band auch einzeln zum Preise von 1 Thlr. 15 Sgr. abgegeben.

Der herabgesetzte Preis für die Weber'schen Atomgewichtstabellen einzeln beträgt 10 Sgr.

Braunschweig, November 1864.

Friedrich Vieweg und Sohn.

als zweiter Theil an, so dass beide zusammen, wenn man von der Bestimmung der in der Natur selten vorkommenden Elemente absieht, eine vollständige Anleitung zur chemischen Analyse enthalten.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Schrift hatte der Herr Verfasser einerseits im Auge, sie zu einem geeigneten Leitfaden beim praktischen Unterrichte in den chemischen Laboratorien zu machen, anderntheils aber sollte sie auch denjenigen jungen Chemikern, welche, wie z. B. ein grosser Theil der Pharmaceuten, auf Selbstbelehrung angewiesen sind, ein treuer Führer bei ihren Arbeiten sein und ihnen den Mangel des Lehrers so viel als möglich ersetzen; endlich aber strebte derselbe danach, auch dem geübtern und bereits ins praktische Leben eingetretenen Chemiker in dem Buche einen zuverlässigen Rathgeber bei allen Analysen zu liefern, welche in der Pharmacie, Industrie und Landwirthschaft vorzukommen pflegen. Die neue Auflage trägt den vielen in den letzten Jahren gemachten Fortschritten auf dem Gebiete der quantitativen Analyse bis auf die neueste Zeit nach allen Richtungen hin gewissenhaft Rechnung. Viele Abschnitte des Buches, namentlich auch im speciellen Theile, mussten in Folge dessen ganz neu bearbeitet, nicht wenige hinzugefügt und fast alle wesentlich ergänzt werden. — Möge das Werk dazu beitragen, die für alles tiefere und gründliche Eindringen in die Chemie so unentbehrliche quantitative Analyse zum Gemeingute eines grösseren Publikums zu machen, möge es namentlich auch den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, für welche das Buch vornehmlich mit bestimmt ist, wesentlich nützen.

Lehrbuch
der
chemisch-analytischen Titrirmethode.

Nach
eigenen Versuchen und systematisch dargestellt
von
Dr. Friedrich Mohr,
Doctor der Philosophie und Medicin, Königlich Preussischem Medicinalrathe, pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz, der pharmaceutischen Gesellschaften zu London, Brüssel, St. Petersburg, Wien und vieler gelehrten Gesellschaften correspondirendem und Ehrenmitgliede, Ritter des rothen Adlerordens vierter Classe.

Für
Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten,
Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen,
Metallurgen, Münzbeamte etc.

Mit 132 in den Text eingedruckten Holzschnitten und angehängten Berechnungstabellen.

Zweite durchaus umgearbeitete Auflage.

gr. 8. Satinirtes Velinpapier. geh. Preis 3 Thlr.

Die Bedeutung, welche die Titrirmethode für die analytische und theoretische Chemie sich errungen hat und in noch höherem Grade sich erringen wird, kann nicht mehr in Frage gestellt werden. Durch Abkürzung der zu einer Analyse erforderlichen Zeit verdoppelt sie die Hände und die Zeit, und erlaubt die exacte Wissenschaft der Chemie in solchen Nachbarwissenschaften (Technik, Agricultur, Physiologie und Pathologie) praktisch anzuwenden, welche bis jetzt davor zurückgeschreckt waren. Bedenkt man, was der Kugelapparat von Liebig der organischen Chemie in kurzer Zeit für Dienste geleistet hat, so dürfte es nicht zweifelhaft bleiben, was das ganze Gebiet der Chemie von einer Umgestaltung der Methode der Analyse zu erwarten hat.

Der Verfasser hat sich seit einer Reihe von Jahren unausgesetzt mit der Vervollkommnung der Methoden und Apparate beschäftigt, und die Maassanalyse dient nicht mehr allein zur Bestimmung einzelner Körper, sondern ganze Analysen können damit zu Ende geführt werden.

Die neue Auflage ist eine vollständig umgearbeitete und enthält in einem engeren Raume dennoch eine grosse Anzahl neuer, zum Theil noch nicht publicirter Methoden. Auch ist die Anzahl der Abbildungen vermehrt.

Um dem Werke eine erweiterte Verbreitung zu sichern, ist der Preis von 4 Thlr. für die neue Auflage auf 3 Thlr. ermässigt.